

**ZUR REAKTIONSWEISE VON ALKYL-ARYL-ÄTHERN
MIT ELEMENTAREM LITHIUM IN TETRAHYDROFURAN**

von

Gerhard Schaller

aus

Augsburg

1975 № 4 20

ZUR REAKTIONSWEISE VON ALKYL-ARYL-ÄTHERN MIT ELEMENTAREM LITHIUM IN TETRAHYDROFURAN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Gerhard Schaller

aus

Augsburg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 1. August 1975

Vorsitzender der

Promotionskommission : Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

1. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. A. Maercker
2. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1972
bis März 1975 am Institut für Organische Chemie der Uni-
versität Erlangen-Nürnberg

Herrn Prof. Dr. A. M a e r c k e r danke ich herzlich für
die Überlassung des Themas, für seine freundliche Unter-
stützung der Arbeit und für seine stete Diskussionsbereit-
schaft.

Herrn Prof. Dr. G. H e s s e möchte ich für die großzügige
finanzielle Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die
Unterstützung meiner Arbeit.

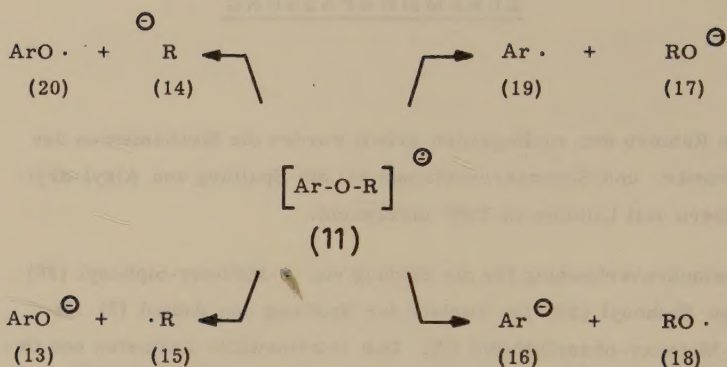
Meinen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit.
Mein besonderer Dank gilt Herrn P. S c h m i d l, der im
Rahmen einer Staatsexamensarbeit das Reaktionsverhalten
der Monoalkoxy-naphthaline untersuchte und damit meine
Arbeit unterstützte.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Mechanismen der Primär- und Sekundärreaktionen bei der Spaltung von Alkyl-aryl-äthern mit Lithium in THF untersucht.

Zwischenverbindung für die Bildung von 2-Methoxy-biphenyl (26) und Biphenyl (28) im Verlauf der Spaltung von Anisol (3) ist 2-Methoxy-phenyllithium (8). Das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol (32) konnte durch Abfangversuche mit Anthracen (35) und Furan (39) sowie durch Spaltung von 4-Methyl-anisol (41) ausgeschlossen werden. Die obengenannten Produkte entstehen vielmehr überwiegend durch nucleophile Verdrängung einer Methoxygruppe am Anisol (3) durch intermediär entstehende Aryllithiumverbindungen.

Kernproblem der Ätherspaltungen war jedoch die Primärreaktion, bei der die Elektronenübertragung vom Metall auf den Äther theoretisch sowohl zu einem Radikalanion (11) als auch zu einem Dianion (12) führen könnte. Es konnte bewiesen werden, daß sowohl Phenyl- wie Naphthyl-alkyl-äther aus der Stufe des Radikalanions (11) heraus gespalten werden - trotz ihrer unterschiedlichen Elektronenaffinität. Da die Spaltungsreaktion nach zwei Richtungen verlaufen kann - sowohl Spaltung der Alkyl- als auch Aryl-Sauerstoff-Bindung -, wurde darüber hinaus untersucht, in welchem Umfang die vier theoretisch denkbaren Zerfallsmechanismen durchlaufen werden:



Bei allen untersuchten Äthern, mit einer Ausnahme, verläuft die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung gleichartig: die Methylgruppe wird als Anion, die Äthyl- bis tert-Butylgruppe als Radikal abgespalten. Die Abspaltung der Äthylgruppe als Radikal wurde durch Spaltung des 5-Hexenyl-phenyl-äthers, dessen Alkylgruppe der Äthylgruppe ähnlich ist, wahrscheinlich gemacht.

Die Ausnahme bilden die ortho-Dialkoxy-arylverbindungen, die auf Grund ihrer starken Bildungstendenz von Aryloxyradikalen (20), die Abspaltung von Alkylanionen (14) begünstigen.

Die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung verläuft hingegen nicht einheitlich.

Bei den Alkyl-naphthyl-äthern erfolgt sie nur auf einem Reaktionsweg, nämlich unter Bildung von Naphthylradikal und Alkoholatanion (17).

Bei den Alkyl-phenyl-äthern sind dagegen zwei Reaktionswege möglich. Befindet sich eine Alkoxygruppe in ortho-Position, so werden Arylanion (16) und Alkoxyradikal (18) gebildet. Die Einführung einer Methylgruppe in den aromatischen Kern, in ortho-Position ausgenommen, fördert die Spaltung in Arylradikal (19) und Alkoholatanion (17).

Während die Untersuchung bifunktioneller Äther mit gleichartigen Alkylgruppen immer nur den Mechanismus einer Spaltungsrichtung aufklären

konnte - entweder die Alkyl - oder die Aryl-Sauerstoff -Spaltung - lieferte die Spaltung bifunktioneller Äther mit verschiedenen Alkylgruppen gleichzeitig Hinweise auf den Mechanismus beider Spaltungsrichtungen.

Die Spaltung des Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äthers zeigte, daß bei dieser Verbindungsklasse der Reaktionsverlauf von der hohen Bildungstendenz zweier Spaltungsprodukte bestimmt wird, nämlich des Aryloxyradikals (20) und des Arylanions (16).

Die Spaltungsergebnisse der Hydrochinon-alkyl-methyl-äther waren hingegen abhängig von der Bildungstendenz des Methylanions einerseits und des Alkylradikals (15) andererseits - im Rahmen der Alkyl-Sauerstoff - Spaltung - sowie der Bildungstendenz von Methylatanion und Alkoxyradikal (18) andererseits - im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung, wobei allerdings der Mechanismus der Abspaltung der Äthoxygruppe offen bleiben muß.

Im Hydrochinon-tert-butyl-methyl-äther (106) wurde sogar eine Substanz gefunden, bei der gleichzeitig alle vier denkbaren Spaltungsmechanismen aus dem Radikalanion (11) heraus in merklichem Umfang ablaufen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	Einleitung	1
1.1.	Allgemeines	1
1.2.	Mechanismus der Reaktion	5
1.2.1.	Allgemeines	5
1.2.2.	Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs	9
1.2.2.1.	Übersicht	9
1.2.2.2.	Der Reaktionsweg über das Radikalanion	11
1.2.2.3.	Der Reaktionsverlauf über das Dianion	14
1.3.	Problemstellung der Arbeit	14
2.	Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der Biphenylbildung	20
2.1.	Allgemeines	20
2.2.	Versuche zum Nachweis von Dehydrobenzol	25
2.2.1.	Abfangversuche mit Anthracen	25
2.2.1.1.	Allgemeines	25
2.2.1.2.	Darstellung einer Lösung von 2-Methoxy-phenyllithium in THF aus 2-Brom-anisol und ihre Reaktion mit Anthracen	26
2.2.2.	Abfangversuch mit Furan	28
2.2.2.1.	Allgemeines	28
2.2.2.2.	Reaktion von 2-Methoxy-phenyllithium mit Furan	29
2.3.	Spaltung von 4-Methyl-anisol im Bereich der oberen Grenzkonzentration	31
2.3.1.	Allgemeines	31
2.3.2.	Die Reaktion von 4-Methyl-anisol mit elementarem Lithium in hoher Konzentration in THF	36
2.4.	Die Reaktion von 2-Methoxy-biphenyl mit n-Butyl- lithium	37
2.4.1.	Allgemeines	37

2.4.2.	Die Reaktion von 2-Methoxy-biphenyl mit n-Butyllithium	38
2.5.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	39
3.	Untersuchung zur Reaktionsweise der Alkoxy-naphthalin- verbindungen mit elementarem Lithium in Tetrahydrofuran	44
3.1.	Allgemeines	44
3.2.	Die Spaltung von 1-Naphthyl- und 2-Naphthyl-methyl- äthern in THF mit Lithium	45
3.2.1.	Spaltung von 1-Methoxy-naphthalin	45
3.2.1.1.	Beschreibung der Spaltungsreaktion	45
3.2.1.2.	Reaktionsprodukte bei Abbruch durch Hydrolyse	46
3.2.1.3.	Reaktionsprodukte bei Abbruch der Reaktion durch Carboxylierung	52
3.2.2.	Die Spaltung von Nerolin	54
3.2.2.1.	Beschreibung der Reaktion	54
3.2.2.2.	Reaktionsprodukte bei Abbruch durch Hydrolyse	54
3.2.2.3.	Reaktionsprodukte bei Abbruch durch Carboxylierung ...	56
3.3.	Die Spaltung von 1-Alkoxy- und 2-Alkoxy-naphthalinen ..	60
3.3.1.	Allgemeines	60
3.3.2.	Die Spaltung der 1-Naphthyl-alkyl-äther	60
3.3.2.1.	Die Spaltung von 1-Äthoxy-naphthalin	60
3.3.2.2.	Die Spaltung von 1-Naphthyl-isopropyl-äther	61
3.3.2.3.	Die Spaltung des 1-Naphthyl-tert-butyl-äthers	61
3.3.3.	Die Spaltungsreaktion der 2-Naphthyl-alkyl-äther	62
3.3.3.1.	Die Spaltung von 2-Äthoxy-naphthalin	62
3.3.3.2.	Die Spaltung von 2-Naphthyl-isopropyl-äther	62
3.3.3.3.	Die Spaltung des 2-Naphthyl-tert-butyl-äthers	62
3.3.4.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	63
3.3.5.	Die Spaltung eines äquimolaren Gemisches aus 1-Äthoxy-naphthalin und 1-Naphthyl-isopropyl-äther ...	66
3.4.	Die Spaltungsreaktionen der 2.3-Naphthalindiolderivate	67
3.4.1.	Allgemeines	67

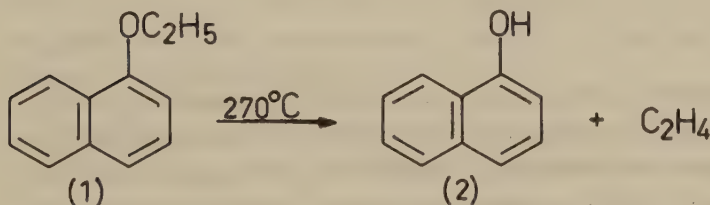
3.4.2.	Die Spaltungsreaktion von 2.3-Dimethoxy-naphthalin	68
3.4.2.1.	Die Spaltung von 3-Methoxy-2-naphthol	73
3.4.2.2.	Reaktionsablauf der Spaltung von 2.3-Dimethoxy-naphthalin	74
3.4.3.	Die Spaltungsreaktion von 2.3-Diäthoxy-naphthalin	80
3.4.3.1.	Die Spaltung von Lithium-3-äthoxy-2-naphtholat	81
3.4.3.2.	Diskussion des Reaktionsablaufs	83
3.5.	Vergleichende Betrachtung und Zusammenfassung	90
4.	Die Reaktionsweise der Alkyl-phenyl-äther mit elementarem Lithium in THF	93
4.1.	Allgemeines	93
4.2.	Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung	95
4.2.1.	Allgemeines	95
4.2.2.	Die Spaltung von Anisol	98
4.2.3.	Die Spaltung von Phenetol	100
4.2.4.	Die Spaltung von Isopropyl-phenyl-äther	100
4.2.5.	Die Spaltung von Phenyl-tert-butyl-äther	100
4.2.6.	Die Spaltung von 5-Hexenyl-phenyl-äther	100
4.2.7.	Diskussion der Ergebnisse	101
4.3.	Untersuchungen zur Aufklärung der Aryl-Sauerstoff-Spaltung bei Alkyl-phenyl-äthern	103
4.3.1.	Allgemeines	103
4.3.2.	Die Spaltung von Veratrol	107
4.3.3.	Die Spaltung von 4-Methyl-veratrol	108
4.3.4.	Die Spaltung von Pyrogallol-trimethyl-äther	110
4.3.5.	Die Spaltung eines äquimolaren Gemisches von Anisol und Veratrol	112
4.3.6.	Die Spaltung von 4-Methyl-anisol	113
4.3.7.	Die Spaltung von 3-Methyl-anisol	113
4.3.8.	Die Spaltung von 2-Methyl-anisol	114
4.3.9.	Diskussion	114

4. 4.	Die Reaktionsweise gemischter Äther	120
4. 4. 1.	Allgemeines	120
4. 4. 2.	Die Spaltung des Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äthers	124
4. 4. 3.	Die Spaltung des Hydrochinon-dimethyl-äthers	126
4. 4. 4.	Die Spaltung des Hydrochinon-äthyl-methyl-äthers	126
4. 4. 5.	Die Spaltung des Hydrochinon-isopropyl-methyl-äthers ..	127
4. 4. 6.	Die Spaltung des Hydrochinon-methyl-tert-butyl-äthers ..	127
4. 4. 7.	Diskussion	128
4. 5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	133
5.	Vergleichende Betrachtung des Reaktionsverhaltens der Naphthyl- und Phenyläther	136
Experimenteller Teil		138
Darstellung der Ausgangssubstanzen		140
Versuche zum Nachweis von Dehydrobenzol		156
Reaktionen der Alkyl-naphthyl-äther		161
Spaltungsreaktionen der Alkyl-phenyl-äther		169
Literaturverzeichnis		177

1. Einleitung

1.1. Allgemeines

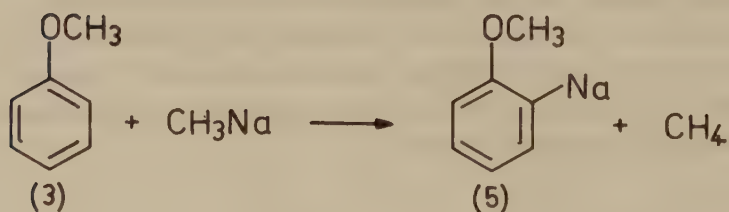
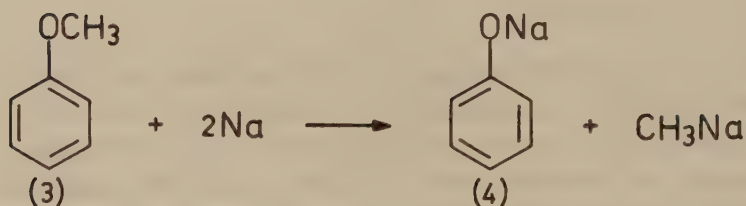
Die ersten Umsetzungen von Alkyl-aryl-äthern mit Alkalimetallen wurden von P. Schorigin ^{1, 2)} vorgenommen. Er erhitzte die Äthyläther von 1-Naphthol (1) und 2-Naphthol (83) mit metallischem Natrium auf Temperaturen bis 270°C und erhielt in sehr heftig verlaufenden Reaktionen Naphthalin (24), Naphthol, Äthan, Wasserstoff und Äthylen. Ob dieser Vorgang jedoch durch eine reine Elektronenübertragungsreaktion des Natriums zu den obigen Spaltprodukten führt, ist nicht gesichert, da man durch thermische Zersetzung von 1-Äthoxynaphthalin (1) bei gleichen Temperaturen dieselben Reaktionsprodukte in ähnlichen Konzentrationen erhält ³⁾.



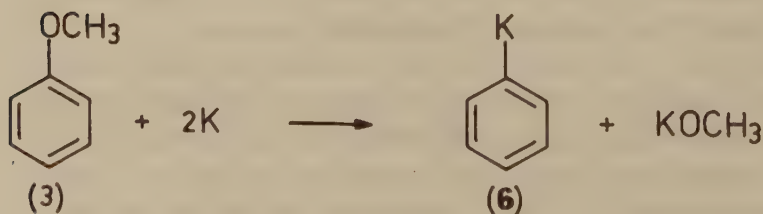
Arbeitet man jedoch nicht wie P. Schorigin ^{1, 2)} und E. Bamberger ³⁾ mit reinen Substanzen, sondern führt die Reaktionen in Gegenwart von Lösungsmitteln durch, so zeigt sich, daß Alkyl-aryl-äther bereits bei tieferen Temperaturen mit Alkalimetallen reagieren.

So erhielt A. A. Morton ⁴⁾ bei der Umsetzung von Anisol (3), das in Hexan gelöst war, mit Natrium in Gegenwart von Salzzusätzen unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung Natriumphenolat (4) und 2-Methoxy-phenylnatrium (5). Er nahm dabei an, daß das 2-Methoxy-phenylnatrium (5) in einer Folgereaktion aus Methylnatrium und un-

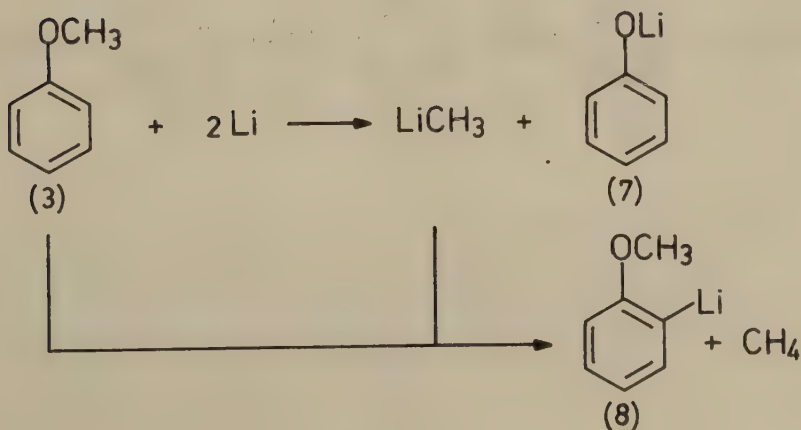
verbrauchtem Anisol (3) entstanden war.



Der Verlauf der Spaltungsreaktion von Alkyl-aryl-äthern mit Alkalimetallen läßt sich jedoch durch die Variation des Lösungsmittels oder des eingesetzten Metalls stark beeinflussen. Führt man die Reaktion von Anisol (3) mit elementarem Kalium in n-Heptan durch, so erhält man unter Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung Phenylkalium (6) ⁵⁾.



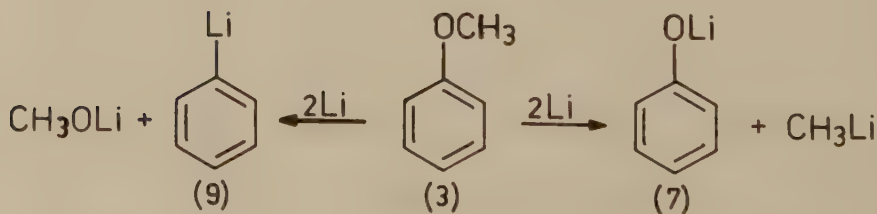
Unpolare Medien scheinen bei Anisol (3) die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung zu begünstigen, polare Medien wie z. B. flüss. Ammoniak ^{6, 7)} und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ⁸⁾ hingegen die Spaltung der Alkyl- Sauerstoff- Bindung. Spaltungsversuche von Alkyl-aryl-äthern mit Lithiummetall wurden bisher nur in polaren Lösungsmitteln beschrieben, so von J.J. Eisch ⁹⁾. Er spaltete Anisol (3) in Tetrahydrofuran (THF), indem er das Lithium-Biphenyl-(2:1)-Addukt zur Reaktion einsetzte, um das Lithiummetall aus homogener Lösung heraus zur Reaktion zu bringen. Als einziges Reaktionsprodukt fand er jedoch nur Phenol (84). Auch A. Maercker ¹⁰⁾ empfahl den Zusatz geringer Mengen von Biphenyl (28), um die Reaktion in Gang zu bringen. Er fand bei seinen Spaltungsversuchen von Anisol (3) in THF neben Phenol (84) als weiteres Hauptprodukt der Reaktion 2-Methoxy-phenyllithium (8). Dieses 2-Methoxy-phenyllithium (8) dürfte allerdings wie bei der Reaktion von Anisol (3) mit Natrium in Hexan ⁴⁾ das Produkt einer Folgereaktion sein, nämlich der Metallierung von unverbrauchtem Anisol (3) durch Methyllithium, das bei der Spaltung entstanden war.



In einem unveröffentlichten Versuch war es ihm außerdem gelungen, die Bildung von Biphenyl (28) im Verlauf der Spaltungsreaktion von Anisol (3) gaschromatographisch nachzuweisen. Bereits vorher war bei ESR-Messungen am Anisolradikalanion (21) in polaren Solventien die Existenz eines Biphenylradikalanions nachgewiesen worden ^{11, 12}, doch waren alle Versuche mißlungen, Biphenyl (28) massenspektrometrisch oder gaschromatographisch nachzuweisen ¹³.

Genauere Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von Anisol (3) in THF gegenüber elementarem Lithium ¹⁴ zeigten eindeutig die Möglichkeit der Entstehung von Biphenyl (28), wobei mit steigender Anisolkonzentration auch die Ausbeute an Biphenyl (28) wuchs.

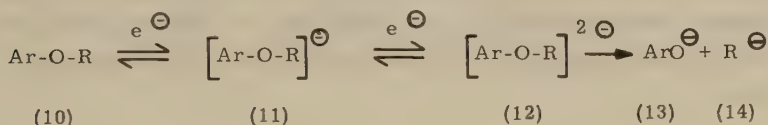
Man fand weiter, daß im Verlauf der Spaltungsreaktion zwar überwiegend Lithiumphenolat (7) im Rahmen einer Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsreaktion gebildet wird, daß aber auch die Entstehung von Phenyllithium (9) und Lithiummethylat im Rahmen einer Aryl-Sauerstoff-Spaltungsreaktion möglich ist.



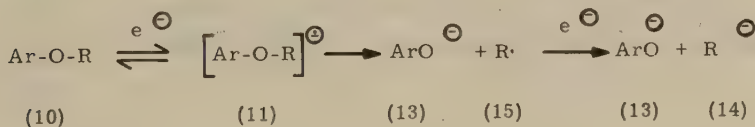
1. 2. Mechanismus der Reaktion

1. 2. 1. Allgemeines

Die Bildung des Radikalanions (11) stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Reaktionsfolge der Ätherspaltung dar. Dabei wird vom Alkalimetall ein Elektron in das π - Elektronensystem der aromatischen Verbindung übertragen. Da bei der Reaktion verschiedener Alkyl-aryl-äther mit Alkalimetallen das Auftreten von Radikalanionen (11) nachgewiesen wurde^{11, 12)}, kann angenommen werden, daß die Elektronenaufnahme im Verlauf der Spaltungsreaktion in zwei Reaktionsschritten erfolgt. Vorstellbar ist die bereits genannte Entstehung eines Radikalanions (11), das unter Aufnahme eines weiteren Elektrons in das Dianion (12) übergehen kann.

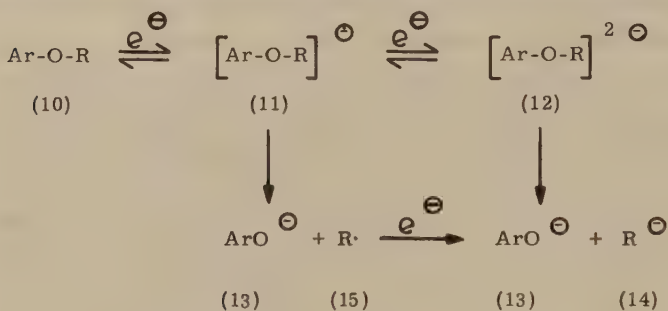


Es ist aber ebenso möglich, daß bereits das Radikalanion (11) zerfällt und eines der Bruchstücke, das als Radikal vorliegen muß, unter Aufnahme eines weiteren Elektrons zu einem Anion (14) weiterreagiert.

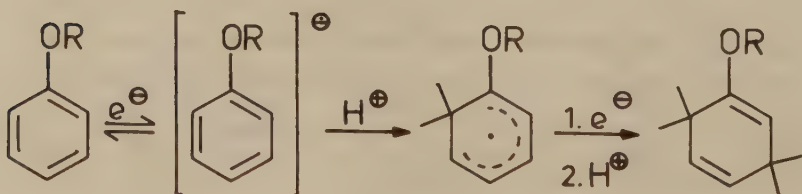


Aus dem Stoffumsatz der Reaktion ist kein Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus möglich, da sowohl Dianion (12) als auch Radikalanion (11) letztlich zu zwei Anionen weiterreagieren. Es können damit unter Umsatz gleicher Mengen von Ausgangsprodukten die gleichen Reak-

tionsprodukte auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen entstehen.



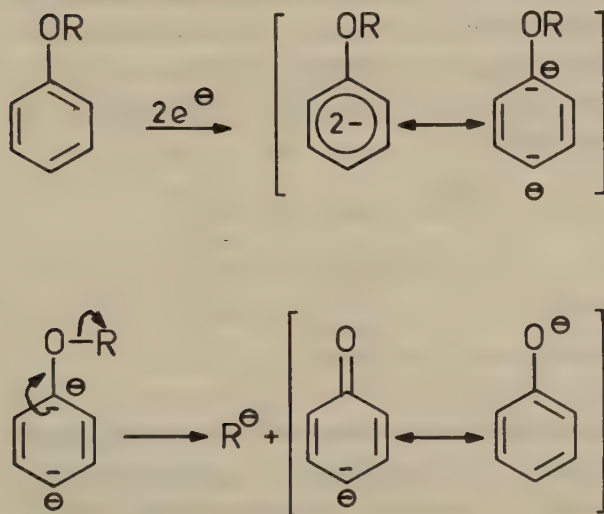
Es sei der Vollständigkeit halber erwähnt, daß in Gegenwart acider Substanzen das Radikalanion (11) im Sinne einer Birch-Reduktion abreagieren kann, doch scheint in THF und bei 80°C die Fragmentierungsreaktion bevorzugt abzulaufen. Das Lösungsmittel THF ist offensichtlich nicht genügend acid, um dem Radikalanion Protonen liefern zu können.



Für ein intermediär gebildetes Dianion (12) wäre jedoch eine so hohe Basizität zu erwarten, daß es sehr schnell mit dem Lösungsmittel THF im Sinne einer Birch-Reduktion reagieren würde. Da Birch-Reduktionsprodukte jedoch bei Umsetzungen mit Lithium in THF nicht gefunden

werden, könnte dies ein Hinweis dafür sein, daß ein Dianion (12) im Reaktionsablauf nicht auftritt. Die Ergebnisse werden von den einzelnen Autoren unterschiedlich interpretiert.

J. J. Eisch⁹⁾ folgert das Dianion als Zwischenverbindung aus der Reaktion des Lithium-Biphenyl-(2:1)-Addukts mit Anisol (3). Auch H. Normant⁸⁾, der Spaltungen von Naphthalinäthern mit Kalium in HMPT/THF-Gemischen durchführt, geht grundsätzlich von einem Reaktionsmechanismus aus, der über ein Dianion (12) verläuft, wobei er folgenden Mechanismus vorschlägt:

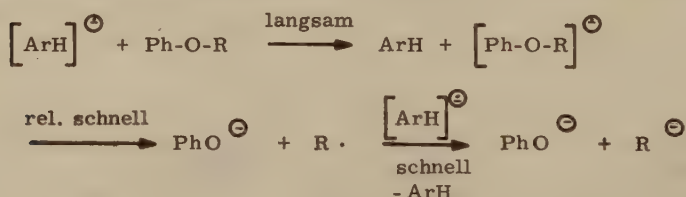


D. H. Eargle¹¹⁾ konnte mittels ESR-Spektroskopie die Radikalanionen (11) verschiedener Äther nachweisen. Aus dem Anstieg der Konzentration diamagnetischer Substanzen im Verlauf der Messung folgerte er die Bildung von Dianionen (12) und postulierte ebenfalls einen Reaktionsmechanismus, der über ein Dianion (12) verläuft.

Bekannt ist zwar das Dianion von Naphthalin, das J. Smid ¹⁶⁾ bei der Umsetzung von Lithium und Naphthalin (24) in THF als purpurfarbene diamagnetische Verbindung erhielt, doch liegt im Fall des Naphthalins das Gleichgewicht zwischen Naphthalinradikalanion und Naphthalindianion stark auf der Seite des Radikalanions ¹⁷⁾.

Das Dianion von Naphthalinäthern ist dagegen bisher unbekannt.

Im Gegensatz zu D.H. Eargle ¹¹⁾ sehen K. Brown und D.R. Burnham ¹²⁾ im Radikalanion (11) jene Zwischenverbindung, die in Radikal und Anion zerfällt. Sie fanden außerdem, daß das Phenetolradikalanion erheblich stabiler ist als das Anisolradikalanion (21) und schlossen daraus, daß ein Äthylanion im Verlauf der Fragmentierung abgespalten wird. Bewiesen worden ist bis heute allerdings noch nicht, daß der Zerfall aus der Radikalanionstufe heraus erfolgt. Aus kinetischen Messungen an der Reaktion eines Lithium-Naphthalin-Adduktes mit Phenyläthern folgte dies jedoch C. Screttas ¹⁸⁾. Er schlägt folgenden allgemeinen Reaktionsverlauf vor:

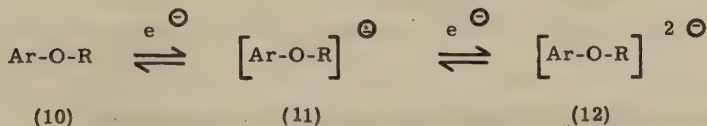


Einen wichtigen Hinweis auf den Spaltungsmechanismus von Aryläthern hätte auch J.F. Bunnett ¹⁹⁾ liefern können. Er hatte gefunden, daß das Enolat von Aceton ein spezifisches Abfangsreagens für Phenylradikale (58) darstellt und brachte nun verschiedene Phenyllderivate in flüss. Ammoniak mit metallischem Kalium in Gegenwart dieses Enolats zur Reaktion. Leider ist es ihm nicht gelungen, unter diesen Bedingungen Anisol (3) zu spalten.

Faßt man die vorliegenden Ergebnisse zusammen, so muß man feststel-

len, daß eigentlich nur die folgenden Fakten gesichert sind:

1. Das Radikalanion (11) eines Aryläthers ist eine echte Zwischenverbindung.
2. Die Stufe des Dianions (12) wird, wenn überhaupt, in einem Zweistufenprozeß über das Radikalanion (11) erreicht.

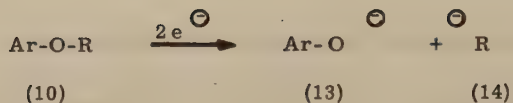


3. Die Bildung des Radikalanions (11) stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion ¹⁴⁾ dar.
4. Der Einbau von Elektronen in die antibindenden π^* -Orbitale der aromatischen Kerne, welcher zur Entstehung von Radikalanion (11) und Dianion (12) führt, erfolgt in endothermen Reaktionsschritten.

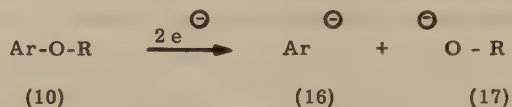
1.2.2. Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs

1.2.2.1. Übersicht

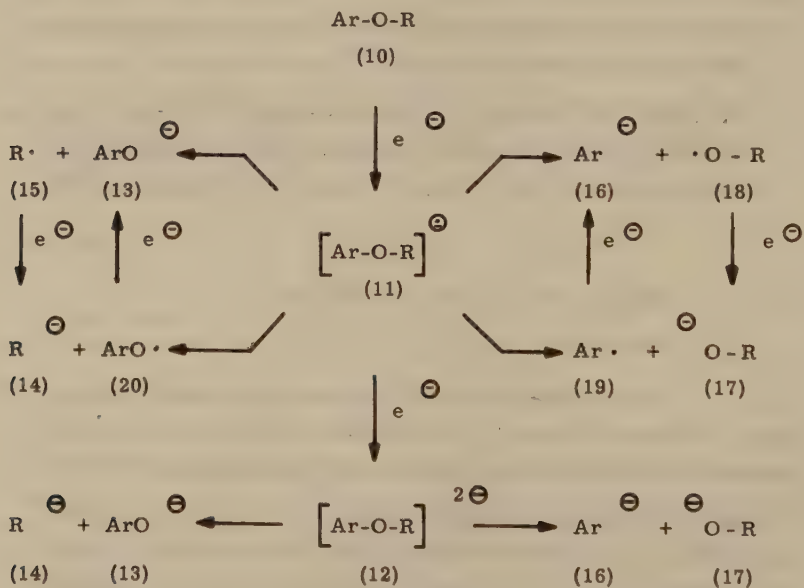
Die Ätherspaltung verläuft in zwei Reaktionsschritten. Als echte Zwischenverbindung tritt ein Radikalanion (11) auf, das unter Aufnahme eines Elektrons zum Dianion (12) weiterreagieren könnte. Es kann jedoch bereits auch das Radikalanion (11) zerfallen und die weitere Elektronenaufnahme erst durch die Zerfallsprodukte erfolgen. Da außerdem noch zwei Möglichkeiten der Reaktionsrichtung bestehen, nämlich Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung z. B.



und Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung z. B.



ergeben sich die folgenden möglichen Wege für die Reaktion:

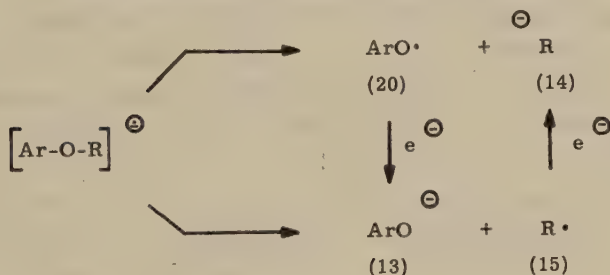


1. 2. 2. 2. Der Reaktionsweg über das Radikalanion

Bei dem Zerfall eines Alkyl-aryl-äthers aus der Stufe des Radikalanions (11) heraus müssen ein Anion und ein Radikal entstehen. Das Radikal kann dann unter Aufnahme eines Elektrons zum Anion weiterreagieren.

Im Rahmen der Alkyl-Sauerstoff - Spaltung kann das Radikalanion (11) zerfallen in

Aryloxyradikal (20) und Alkylanion (14) oder in Phenolatanion (13) und Alkylradikal (15).

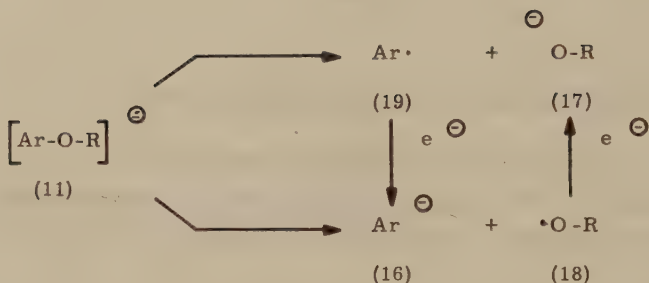


Das Aryloxyradikal (20) würde dann unter weiterer Elektronenaufnahme zum Phenolatanion (13) und das Alkylradikal (15) zum Alkylanion (14) reagieren.

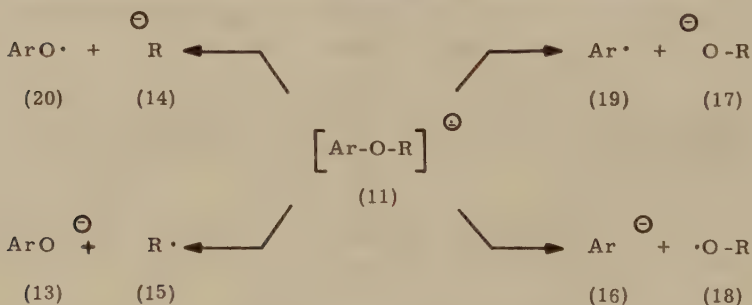
Analoge Verhältnisse wären auch für den Fall der Aryl-Sauerstoff - Spaltung zu erwarten. Man kann sich hier den Zerfall in ein

Arylradikal (19) und ein Alkoholatanion (17) einerseits und in ein Arylanion (16) und ein Alkylloxyradikal (18)

andererseits vorstellen, wobei auch hier die entstandenen Radikale mit dem Alkalimetall unter Aufnahme weiterer Elektronen zu den entsprechenden Anionen reagieren würden.



Ein Radikalanion kann also auf vier verschiedenen Reaktionswegen in ein Radikal und in ein Anion zerfallen. Für die beiden Reaktionsrichtungen, die Alkyl- und die Aryl-Sauerstoff-Spaltung, die als Konkurrenzreaktionen gleichzeitig ablaufen, gibt es daher je zwei Reaktionswege.



Ohne weitere Informationen erscheint es sehr schwierig, sich für einen der vier Reaktionswege zu entscheiden.

Es ist jedoch bekannt, daß bestimmte Radikalanionen, z. B. von Anisol und Phenetol echte Zwischenverbindungen darstellen ^{11, 12)}. Außerdem verläuft die Reaktion zahlreicher Alkyl-aryl-äther mit Lithium in THF, z. B. auch die von Anisol (3), exotherm ¹⁴⁾. Es muß daher auch die Fragmentierung des Radikalanions (11) in einem exothermen Reaktionsschritt erfolgen.

Der Übergangszustand der Fragmentierungsreaktion ist daher im Sinne von Hammond ²⁰⁾ in seiner Struktur ähnlicher der Ausgangsverbindung,

dem Radikalanion (11), als den Reaktionsprodukten. Wenn diese Annahmen richtig sind, dürfte vor allem die Bildungstendenz der Reaktionsprodukte für die Reaktionsrichtung von Gewicht sein und in geringerem Maße ihre Stabilität.

Da das Radikalanion (11) bereits Radikalcharakter besitzt, müßte eine Änderung der Radikalbildungstendenz einen starken Einfluß auf die Reaktionsrichtung ausüben. Es müßte daher möglich sein, bei Änderung der Bildungstendenz von nur einem Reaktionsprodukt, z.B. dem Alkylradikal (16) eine der beiden Reaktionsrichtungen, Alkyl-Sauerstoff-Spaltung oder Aryl-Sauerstoff-Spaltung, begünstigen zu können.

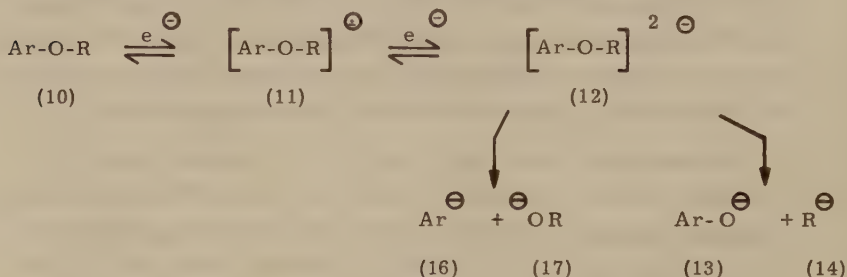
Da Bildungstendenz und Stabilität sowohl von Radikalen als auch von Anionen sich häufig parallel verändern, kann die Unterscheidung zwischen Bildungstendenz und Stabilität nicht immer zuverlässig getroffen werden. Bildungstendenz und Stabilität der Radikale verändern sich jedoch entgegengesetzt zu denen der Anionen, d.h. jene Effekte, die z.B. ein Anion stabilisieren, üben meist eine destabilisierende Wirkung auf ein Radikal aus und umgekehrt. Gruppen mit starkem -I-Effekt stabilisieren ein Arylanion und destabilisieren häufig ein Radikal.

Sollte die Reaktion über ein Radikalanion (11) ablaufen, wobei immer ein Radikal und ein Anion gebildet würden, müßten Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion dadurch möglich werden, daß ein stabilisierender Effekt jeweils nur eines der beiden Zerfallsprodukte begünstigt. Der Reaktionsweg, auf dem das begünstigte Produkt entsteht, müßte bevorzugt durchlaufen werden, was zu einer Verschiebung der Reaktionsrichtung führen würde.

1. 2. 2. 3. Der Reaktionsverlauf über das Dianion

Obwohl es keine Beweise für die Existenz des Dianions (12) eines Alkyl-aryl-äthers gibt, ist nicht auszuschließen, daß die Spaltungsreaktion über eine derartige Reaktionsstufe abläuft.

Beide Spaltungsrichtungen, die Aryl-Sauerstoff-Spaltung und die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung, führen dann zu einem Anionenpaar.



Bei einer Variation des Alkylrestes R von primär über sekundär zu tertiär in einer Verbindungsreihe müßten in diesem Fall starke Veränderungen im Verhältnis der Aryl- und Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsraten auftreten. Da die Stabilität und Bildungstendenz von Alkylanionen von primär nach tertiär abnimmt, müßte auch die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung zugunsten der Aryl-Sauerstoff-Spaltung zurückgedrängt werden. In der gleichen Weise könnten auch Substituenteneffekte im aromatischen Kern die Bildungstendenz von Arylanionen verändern und damit den Reaktionsverlauf beeinflussen.

1. 3. Problemstellung der Arbeit

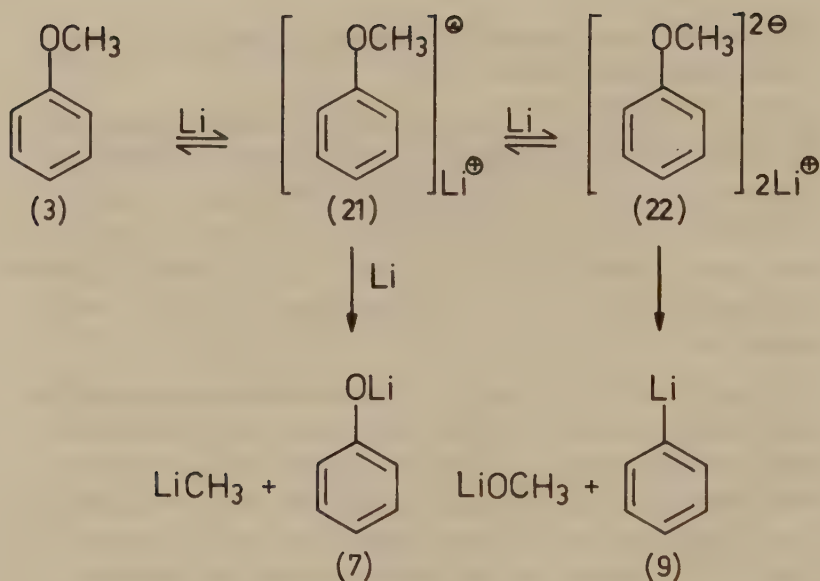
In vorangegangenen Versuchen war das Reaktionsverhalten von Anisol (3), gelöst in THF, gegenüber Lithiummetall untersucht worden¹⁴⁾. Dabei wurde als Spaltungsprodukt auch etwas Phenyllithium (9) gefunden. Während es gelang, die Zwischenprodukte, die zur Entstehung von

Biphenyl (28) führen, aufzuklären, war der Mechanismus der Ätherspaltung noch vollkommen rätselhaft.

Bereits A. A. Morton ^{4,5)} hatte festgestellt, daß sich die Spaltung von Anisol (3) in einem unpolaren Medium steuern läßt. Die Reaktion von Anisol (3) mit Natrium verläuft nämlich unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung, wenn man dem Lösungsmittel Hexan bestimmte Salze zusetzt. Andererseits läßt sich Anisol (3) mit Kalium in n-Heptan zu Phenylkalium (6) spalten, was eine Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung darstellt.

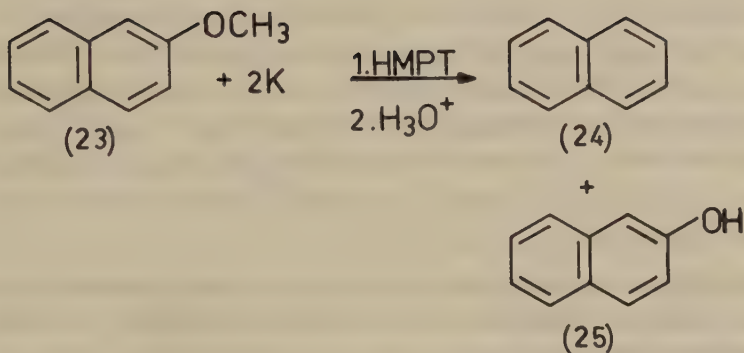
Verantwortlich für diese Änderung im Reaktionsverhalten können die unterschiedliche Polarität des Reaktionsmediums oder das unterschiedliche Reduktionspotential von Natrium und Kalium sein. Im letzteren Fall wären zwei verschiedene Reaktionsmechanismen für die beiden Spaltungsrichtungen denkbar. Es ist naheliegend, bei der Umsetzung von Anisol (3) mit Kalium dann den Reaktionsweg über das Dianion (22) anzunehmen. Damit würde ein Zerfall des Dianions (22) zu einer Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung und der Zerfall eines Radikalanions (21) zur Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung führen.

Bei der Reaktion von Anisol (3) mit Lithium in THF wurden nun beide Reaktionsrichtungen festgestellt. Es ist durchaus denkbar, daß Lithiummetall Anisol (3) in das Dianion (12) zu überführen vermag, da es infolge der starken Solvation durch THF ein höheres Reduktionspotential als Natrium oder Kalium besitzt ¹⁶⁾. Daher wäre der folgende Reaktionsablauf möglich:

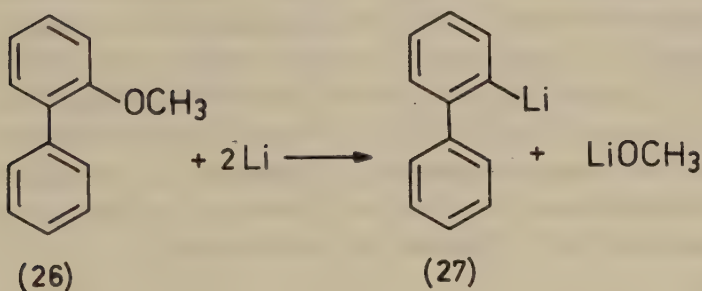


Anisol (3) wird im ersten Reaktionsschritt zum Radikalanion (21) reduziert, das unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung dann zerfallen kann und mit weiterem Lithium zu Lithiumphenolat (7) und Methyl-lithium reagiert. Ein kleiner Anteil des Radikalanions (21) reagiert unter Elektronenaufnahme zum Dianion (22), das unter Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung in Phenyllithium (9) und Lithiummetholat zerfällt. Gestützt wird diese Annahme noch durch die Beobachtung, daß mit großer Elektronenaffinität von Alkyl-aryl-äthern auch eine starke Tendenz zur Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung beobachtet wird:

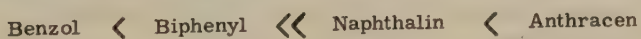
Nerolin (23) reagiert mit Kalium in HMPT⁸⁾ in starkem Maß unter Aufspaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung. Man erhält 48 % Naphthalin (24) und 38 % 2-Naphthol (25).



2-Methoxy-biphenyl (26) wird bei der Reaktion mit Lithium in THF zu 100 % in 2-Biphenyllithium (27) und Lithiummetholat gespalten ¹⁴⁾.



Da die Elektronenaffinität aromatischer Systeme in der Reihenfolge



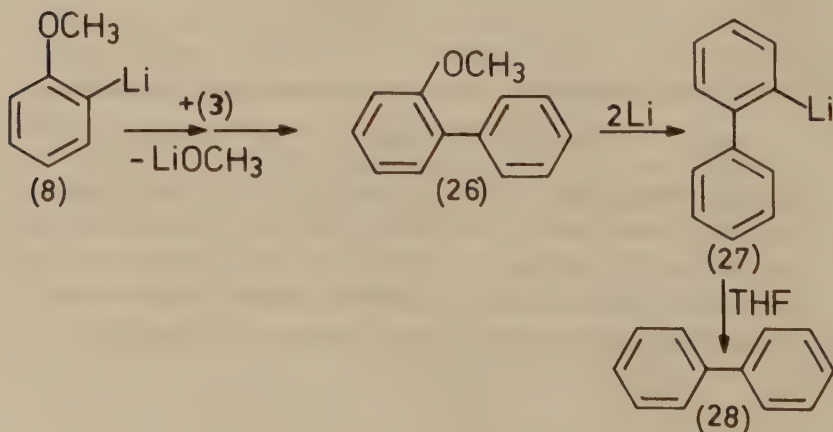
steigt, schienen Naphthalinäther für weitere Untersuchungen besonders geeignet zu sein, zumal ja Naphthalinderivate auch analytisch gut erfaßbar sind. Der Verlauf über ein Dianion (12) scheint angesichts der großen Elektronenaffinität des Kerns durchaus möglich, da auch die Darstellung des Naphthalindianions durch Umsetzung von Naphthalin mit

Lithium in THF gelingt¹⁶⁾. Die beiden Spaltungsrichtungen treten außerdem in annähernd gleichen Anteilen auf; damit war zu erwarten, daß sowohl der Einfluß von Substituenteneffekten als auch die Auswirkungen einer Variation der Alkylgruppe in Alkyl-naphthyl-äthern gut zu beobachten sein würden. Damit sollte die Beantwortung der Frage ermöglicht werden, ob im Verlauf der Spaltungsreaktion der Zustand eines Dianions (12) durchlaufen wird.

Ähnliche Untersuchungen mußten dann auch an Äthern vorgenommen werden, deren aromatische Reste eine geringere Elektronenaffinität besitzen. Hierzu bieten sich die Alkyl-phenyl-äther an.

Alle Reaktionen mußten außerdem im gleichen Konzentrationsbereich und im gleichen Lösungsmittel durchgeführt werden, um wechselnde Solvationsbeeinflüsse auszuschließen.

Es war nämlich bekannt¹⁴⁾, daß mit steigender Ausgangskonzentration von Anisol (3) in THF im Verlauf der Spaltungsreaktion wechselnde Ausbeuten an Biphenyl (28) erreicht werden. Biphenyl (28) entsteht dabei aus 2-Methoxy-phenyllithium (8), das mit überschüssigem Anisol (3) zu 2-Methoxy-biphenyl (26) weiterreagiert. Dieses 2-Methoxy-biphenyl (26) erfährt in Gegenwart von Lithium eine Spaltungsreaktion zu 2-Biphenyllithium (27), das anschließend unter Zersetzung des Lösungsmittels THF in Biphenyl (28) überführt wird.



Versetzt man reines Anisol (3) mit der halbmolaren Menge Butyllithiumlösung in Hexan, erhitzt diese Mischung 48 h lang auf 80°C , fügt dann etwas THF zu und läßt weitere 48 h bei 80°C reagieren, dann erhält man in guter Ausbeute 2-Methoxy-biphenyl (26). Obwohl Lithiummetall abwesend ist, findet man außerdem, wenn auch nur in Spuren, Biphenyl (28) ¹⁴⁾.

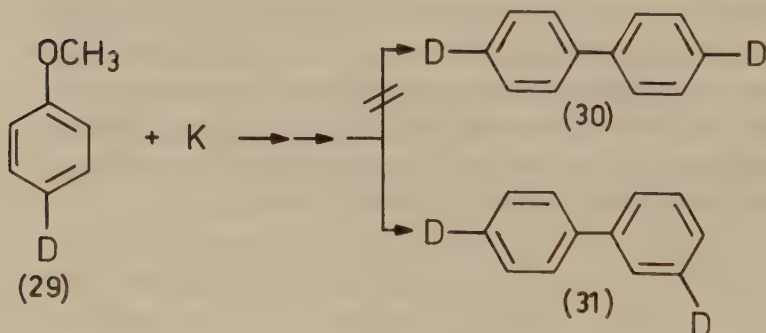
Zweifellos wird Anisol (3) durch Butyllithium metalliert, wobei 2-Methoxy-phenyllithium (8) entsteht. Dieses könnte zwar in der oben geschilderten Weise mit Anisol (3) in einer Substitutionsreaktion zu 2-Methoxy-biphenyl (26) reagieren, doch kann das entstehende Biphenyl (28) nicht auf diese Weise gebildet werden. Dies geschieht auf einem bisher unbekannten Reaktionsweg.

Da auch noch andere Verbindungen bei den Spaltungsreaktionen gefunden wurden, deren Entstehung unklar ist, z.B. 1,2-Dilithiumbenzol sowie o-, m- und p-Terphenyl, mußte auch der Reaktionsmechanismus der Bildung von 2-Methoxy-biphenyl (26) aus Anisol (3) und 2-Methoxy-phenyllithium (8), sowie die Entstehung von Biphenyl (28) in Abwesenheit von metallischem Lithium aufgeklärt werden.

2. Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der Biphenylbildung

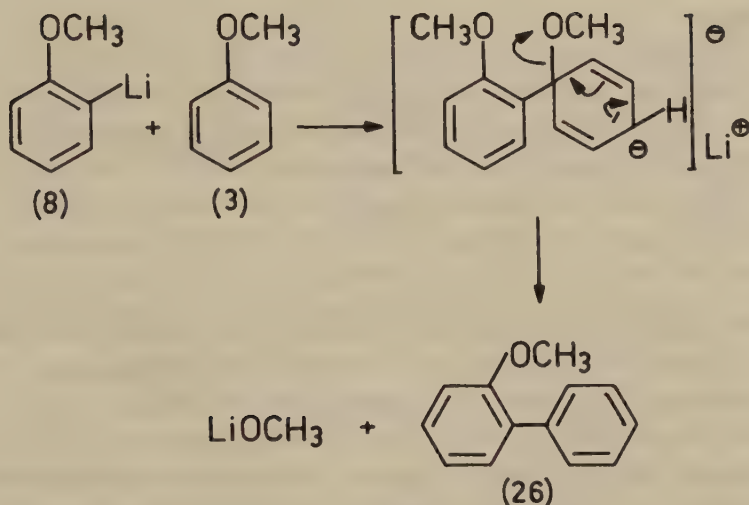
2.1. Allgemeines

K. Brown und D.R. Burnham ¹²⁾ fanden bei der Umsetzung von Anisol (3) mit Kalium das ESR-Spektrum des Biphenylradikal-anions. Nach ihren Ergebnissen konnte es nicht durch Dimerisierung zweier Radikale entstanden sein, da sie bei der Spaltung von $[4-D]$ Anisol (29) mit Kalium nicht das $[4,4'-D_2]$ Biphenyl (30), sondern das $[3,4'-D_2]$ Biphenyl (31) erhalten hatten.



Sie fanden außerdem, daß das Biphenyl (28) nicht aus dem Radikalanion gebildet worden war. Eigene Untersuchungen zeigten, daß aus der Reaktion von Anisol (3) mit dem Metallierungsprodukt 2-Methoxy-phenyllithium (8) 2-Methoxy-biphenyl (26) hervorgeht, welches in Gegenwart von Lithiummetall letztlich zu Biphenyl (28) weiterreagiert ¹⁴⁾.

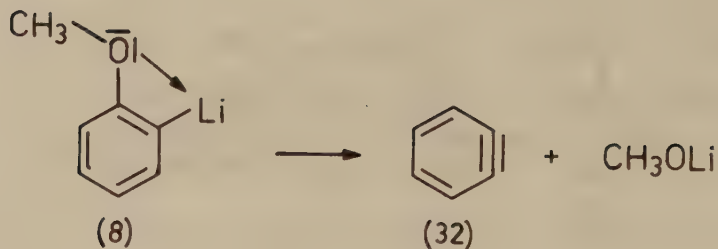
Die obigen Ergebnisse sprechen für den seltenen Fall einer nucleophilen Substitution am nicht aktivierten aromatischen Kern unter Verdrängung einer Methoxygruppe.



Dieser Vorgang ist auch deshalb ungewöhnlich, da 2-Methoxy-phenyllithium (8) außerordentlich stabil und reaktionsträge ist. Es zersetzt z. B. THF nur außerordentlich langsam.

Die große Stabilität von 2-Methoxy-phenyllithium (8) wird auf die stabilisierende Wirkung des -I-Effekts der Methoxygruppe und auf die Möglichkeit einer inneren Solvation, d. h. der Wechselwirkung zwischen einem nichtbindenden Elektronenpaar am Sauerstoffatom der Methoxygruppe und dem Lithium, zurückgeführt^{21, 22, 23}.

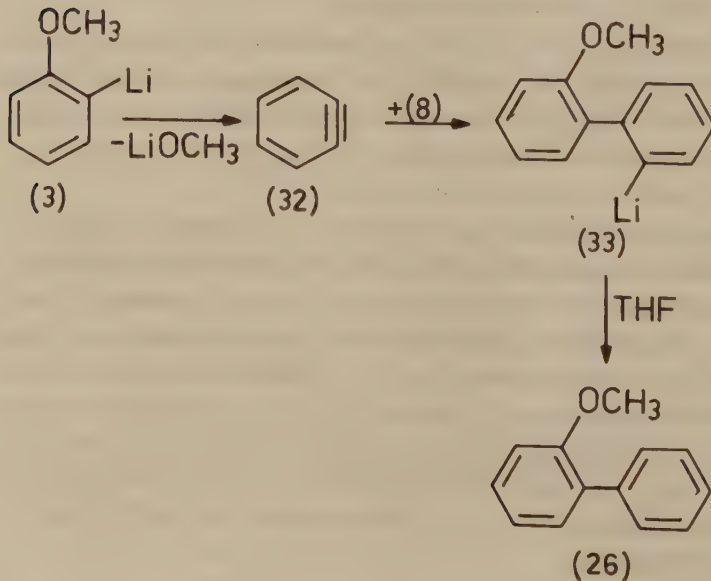
Führt man die Ätherspaltung von Anisol (3) mit Lithium in THF in verdünnten Lösungen durch, dann bleibt das 2-Methoxy-phenyllithium (8) erhalten. Folgereaktionen traten erst auf, wenn die Konzentration von Anisol (3) erhöht wird. Mit abnehmender Solvation durch das Lösungsmittel THF wächst die Reaktivität von 2-Methoxy-phenyllithium (8)¹⁴. Da mit der Abnahme der Solvation durch das Lösungsmittel die innere Solvation an Gewicht gewinnt, liegt es durchaus im Bereich des Denkbaren, daß mit steigender Konzentration ein Zustand eintritt, der die Fragmentierung des Moleküls zu Dehydrobenzol (32) und Lithium-methylat begünstigt.



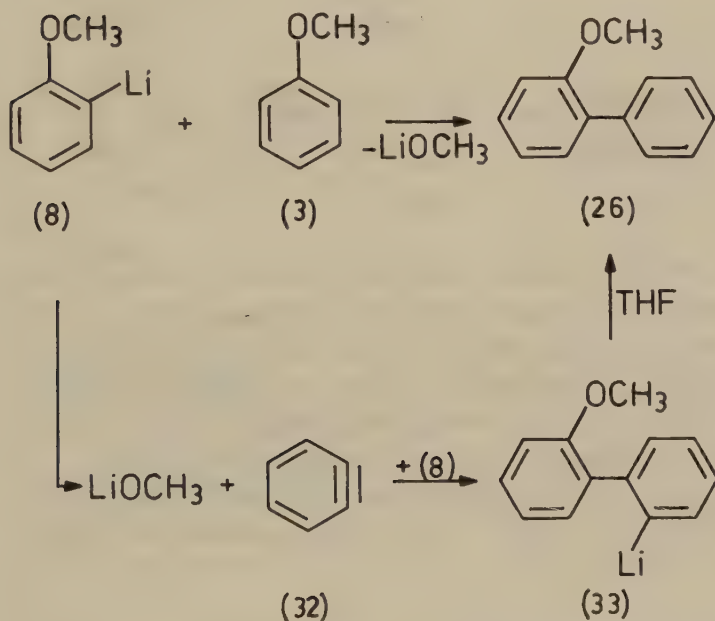
Für diesen Reaktionsweg spricht die Tatsache, daß ein bisher unbekannter Reaktionsmechanismus auch bei Abwesenheit von Lithiummetall 2-Methoxy-phenyllithium (8) in Biphenyl (28) überführt.

Das Auftreten von Dehydrobenzol (32) könnte alle Produkte erklären, vor allem auch die Bildung von Biphenyl (28), da Biphenyl immer dann gefunden wird, wenn Dehydrobenzol (32) als Zwischenstufe auftritt.

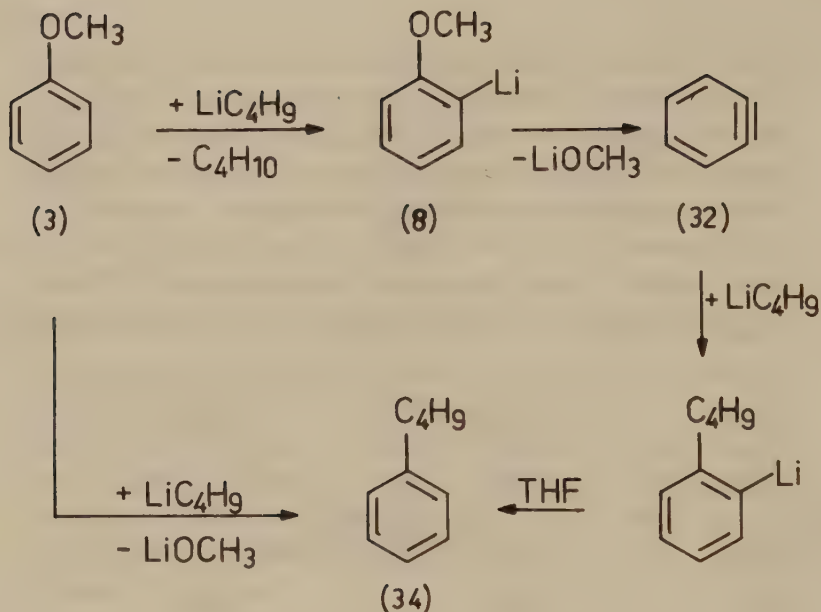
Die Entstehung von 2-Methoxy-biphenyl (26) wäre dann auf folgendem Reaktionsweg denkbar:



Die Anstrengungen, Dehydrobenzol (32) nachzuweisen, wurden noch ermutigt durch die Nachricht, daß die Bestrahlung von 2-Methoxy-phenyllithium (8) zu ähnlichen Produkten führt wie die oben beschriebene Reaktion. Bei Bestrahlung von 2-Methoxy-phenyllithium (8) kann die Methoxygruppe offensichtlich als Abgangsgruppe fungieren²⁵⁾. Im vorliegenden Fall war also zu klären, ob aus 2-Methoxy-phenyllithium (8) und Anisol (3) durch Substitution 2-Methoxy-biphenyl (26) gebildet, oder ein Reaktionsweg über Dehydrobenzol (32) beschriftet wird²⁵⁾.



Aus der Metallierungsreaktion von Anisol (3) mit Butyllithium konnten leider keine Beweise für oder gegen das Auftreten von Dehydrobenzol (32) gewonnen werden. Butylbenzol (34), dessen Auftreten aus der Addition von Butyllithium an Dehydrobenzol (32) vorstellbar ist, hätte auch im Rahmen einer nucleophilen Substitutionsreaktion entstehen können.



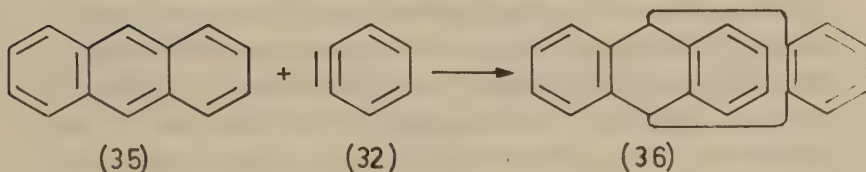
Während Butyllithium in einer Substitutionsreaktion mit Anisol (3) direkt zu Butylbenzol (34) reagieren kann, kann es ebenso Anisol (3) metallisieren, wobei 2-Methoxy-phenyllithium (8) entsteht. Dieses kann zu Dehydrobenzol (32) fragmentieren, welches anschließend Butyllithium addiert. Dabei wird 2-Butyl-phenyllithium gebildet, das unter Zersetzung des Lösungsmittels THF zu Butylbenzol (34) reagiert. Es mußte daher versucht werden, Dehydrobenzol (32) mit Hilfe von Abfangreagenzien nachzuweisen. Bewährte Abfangreagenzien sind Anthracen (35) und Furan (39).

2. 2. Versuche zum Nachweis von Dehydrobenzol

2. 2. 1. Abfangversuche mit Anthracen

2. 2. 1. 1. Allgemeines

Dehydrobenzol (32) reagiert in einer Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen (35), wobei als Reaktionsprodukt Triptycen (36) entsteht. Die Ausbeuten an Triptycen (36) betragen bis zu 75 % der Theorie^{27, 28)}.



Anthracen (35) wird daher sehr häufig als Abfangreagens für Dehydrobenzol (32) eingesetzt^{28, 29)}. Es schien als Abfangreagens auch deshalb besonders geeignet, weil es als aromatischer Kohlenwasserstoff die Polarität des Reaktionsmediums nur wenig verändern würde, was angesichts der Empfindlichkeit der vorliegenden Reaktion gegenüber Polaritätsveränderungen im Reaktionsmedium als besonders wichtig erschien.

2. 2. 1. 2. Darstellung von 2-Methoxy-phenyllithium durch Metallierung von Anisol und seine Reaktion mit Anthracen

Unter den gleichen Bedingungen, unter denen man in guter Ausbeute 2-Methoxy-biphenyl (26) erhalten hatte¹⁴⁾, wurde ein Versuch in Gegenwart von Anthracen (35) durchgeführt.

Anisol (3) wurde wieder mit der halbmolaren Menge Butyllithiumlösung in Hexan versetzt. Anschließend wurden 0,3 Äquivalente Anthracen (35) und THF zugegeben. Man ließ die Reaktionsmischung 96 h bei 80°C reagieren. Dann wurde die Reaktion durch Hydrolyse abgebrochen. Schon das Massenspektrum zeigte jedoch, daß die Reaktion nicht in der erwarteten Richtung verlaufen war. Zwar hatte man wieder schwerflüchtige Substanzen bis zum Molekulargewicht 397 erhalten, doch war kein 2-Methoxy-biphenyl (26) gebildet worden. Ebenso war Triptycen (36) nicht erkennbar. Es wurde zwar noch versucht, etwa enthaltenes Triptycen (36) durch Frontanalyse an Aluminiumoxid von Anthracen (35) zu trennen, doch verlief auch in der neu gewonnenen Fraktion die Suche nach Triptycen (36) negativ.

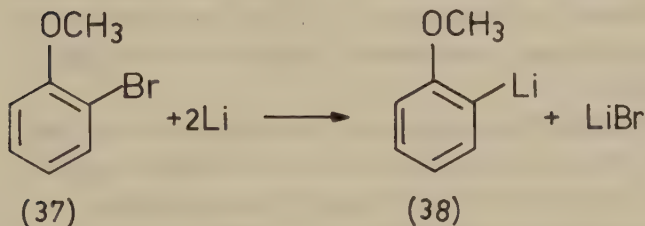
Zwei Faktoren konnten das Mißlingen des Versuchs verursacht haben: Da mit einer Lösung von Butyllithium in n-Hexan metalliert worden war, wäre es durchaus möglich gewesen, daß Dehydrobenzol (32) infolge der Verdünnung mit anderen Reaktionspartnern als mit Anthracen (36) hätte reagiert haben können. Merkwürdig war jedoch, daß kein 2-Methoxy-biphenyl (26) im Verlauf der Reaktion entstanden war. Möglicherweise hatte der Kohlenwasserstoff Anthracen (35) den Reaktionsverlauf gestört. Man mußte also in jedem Fall den Effekt, welchen die Verdünnung des Reaktionsgemisches mit n-Hexan verursacht, ausschalten. Daher wurde im nächsten Versuch 2-Methoxy-phenyllithium (8) durch Umsetzung der Bromverbindung mit Lithiummetall dargestellt.

2.2.1.2. Darstellung einer Lösung von 2-Methoxy-phenyllithium in THF aus 2-Brom-anisol und ihre Reaktion mit Anthracen

Ziel des folgenden Versuchs war es nun, die Reaktionsweise von 2-Methoxy-phenyllithium (8) in konzentrierter Lösung in THF ohne Anwesenheit anderer Substanzen, das Abfangreagens ausgenommen, zu beobachten. Die Fragmentierung sollte auf der Oberfläche von Anthracenkristallen verlaufen. Zunächst wurde eine verdünnte Lösung von 2-Methoxy-

phenyllithium (8) in THF nach dem Verfahren von Ziegler ³⁰⁾ dargestellt.

Man versetzte in THF vorgelegtes Lithium bei Raumtemperatur mit einer kleinen Menge 2-Brom-anisol (37) und brachte die Reaktion in Gang. Diese Lösung wurde anschließend auf -35°C abgekühlt. Im Verlauf von 12 h wurde unter Rühren eine Lösung von 2-Brom-anisol (37) in THF zugetropft. Man erhielt eine intensiv rot gefärbte Lösung. Die anschließend vorgenommene Doppeltitration nach Gilman ³¹⁾ zeigte eine Ausbeute von 99,4 % der theor. Ausbeute an metallorganischer Verbindung.



Es muß erwähnt werden, daß die Doppeltitration nach Gilman nur bei Verwendung von Benzylchlorid hier sinnvolle Werte liefert.

Eine Probe der metallorganischen Lösung wurde hydrolysiert und anschließend gaschromatographisch untersucht. Das Hydrolysat enthielt nur THF und Anisol (3), jedoch kein Benzol, 2-Brom-anisol (37) oder schwerflüchtige Verbindungen. Carboxylieren lieferte 2-Methoxybenzoesäure.

Die erhaltene metallorganische Lösung wurde in einen Kolben überführt, der die doppelt molare Menge Anthracen (35) enthielt.

Durch Umkondensieren des Lösungsmittels wurde nun eine zuvor berechnete Menge THF aus dem Reaktionsgemisch entfernt, um so jenen THF-Gehalt zu erzielen, der bei der Metallierung von Anisol (3) zu den hohen Ausbeuten an 2-Methoxy-biphenyl (26) geführt hatte ¹⁴⁾. Anschließend

wurde die breiige Mischung wieder 96 h am Rückfluß erhitzt. Nach der Hydrolyse des metallorganischen Gemisches wurde der große Überschuß von Anthracen (35) durch Reaktion mit Maleinsäureanhydrid entfernt ³²⁾.

Das Massenspektrum des Rohproduktes hatte zuvor Hoffnungen auf die Möglichkeit des Nachweises von Triptycen (36) geweckt. Es enthielt nämlich einen Peak der Massenzahl 254, der im Verlauf der Messung seine Intensität stark verringerte. Ähnlich verhält sich der Massenpeak von Triptycen (36).

Nach der Entfernung von Anthracen (35) war zwar jener Peak der Massenzahl 254 noch vorhanden, doch konnte seine Existenz allein kein Hinweis auf die Anwesenheit von Triptycen (36) sein, da das Reaktionsgemisch Substanzen bis zur Massenzahl 307 enthielt. Damit hätte dieser Peak auch das Bruchstück einer Substanz mit höherer Massenzahl repräsentieren können.

Angesichts der Intensitätsverhältnisse im Massenspektrum wurde nun versucht, mit chromatographischen Methoden den Nachweis von Triptycen (36) zu führen. Sowohl durch Dünnschichtchromatographie als auch durch Gaschromatographie konnte jedoch nachgewiesen werden, daß Triptycen (36) nicht als Reaktionsprodukt auftrat.

Es war jedoch auch diesmal kein 2-Methoxy-biphenyl (26) gebildet worden. Anthracenzusätze schienen also die Reaktionsweise von 2-Methoxyphenyllithium (8) zu beeinflussen.

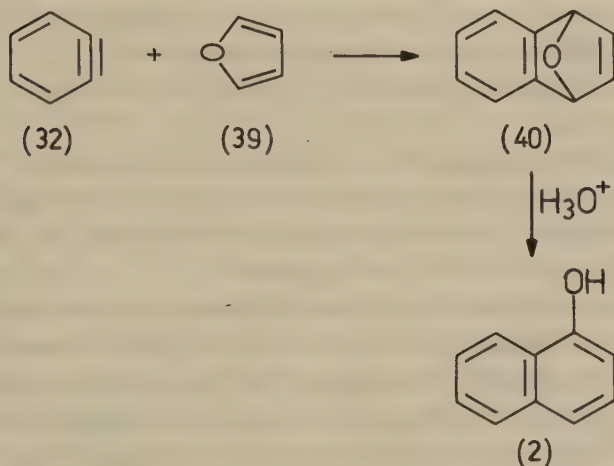
2. 2. 2. Abfangversuch mit Furan

2. 2. 2. 1. Allgemeines

Nach den wenig ermutigenden Versuchen mit Anthracen (35) wurden nun noch ähnliche Versuche mit Furan (39) unternommen, ob-

wohl die Erfolgchancen angesichts der schlecht abschätzbaren solvatisierenden Eigenschaften dieser Verbindung von vorneherein als gering angesehen wurden. Furan (39) hat allerdings den Vorteil, daß es sogar als Lösungsmittel bei metallorganischen Reaktionen eingesetzt werden kann.

Wie Anthracen (35) reagiert auch Furan (39) in einer Diels-Alder-Reaktion mit Dehydrobenzol (32). Man erhält 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-endoxid (40), das mit Säure in 1-Naphthol (2) überführt werden kann.



Die Reaktion verläuft mit Ausbeuten bis zu 88 % der theor. Ausbeute^{33, 34)}.

2. 2. 2. 2. Reaktion von 2-Methoxy-phenyllithium mit Furan

2-Methoxy-phenyllithium (8) wurde wieder durch Reaktion von 2-Brom-anisol (37) mit Lithiummetall dargestellt. Zu einer Suspension von Lithiummetall in THF wurde bei -35°C 2-Brom-anisol (37) zu-

getropft, das in der doppelt molaren Menge Furan (39) gelöst war. Die Reaktion wurde analog zu der oben beschriebenen durchgeführt. Man erhielt auch hier wieder nach 12 h quantitativen Umsatz.

Das Hydrolysat enthielt nur Furan (39), THF und Anisol (3).

Die metallorganische Lösung wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle 2 Wochen auf 80°C erhitzt. Dann hatte sich der Inhalt in eine schwarze, feste Masse verwandelt. Nach der Hydrolyse wurde das Reaktionsprodukt mit Äther und 2n HCl versetzt und 24 h gerührt. Anschließend konnten nur geringe Mengen Phenolanteil abgetrennt werden.

Die Abwesenheit von 1-Naphthol (2) in der Phenolphase sowie von 1-Naphthol-trimethylsilyl-äther in den Silylierungsprodukten der Phenolphase wurde mit Hilfe der Gaschromatographie bewiesen.

Die Neutralphase bestand aus Anisol (3), das Spuren von 2-Methoxy-biphenyl (26) enthielt.

Damit stand fest, daß die Bildung von 2-Methoxy-biphenyl (26) auch durch Furan (39) behindert wird. 2-Methoxy-biphenyl (26) kann jedoch, wie dieser Versuch zeigt, auf anderem Wege als über Dehydrobenzol (32) aus 2-Methoxy-phenyllithium (8) gebildet werden.

Die oben beschriebenen Abfangversuche sind repräsentativ für zahlreiche andere, in denen mit negativem Ergebnis versucht worden war, Dehydrobenzol (32) als Zwischenstufe nachzuweisen. Sein Nachweis hätte zwar alle Substanzen erklären können, die bei der Spaltung von Anisol (3) mit Lithium in THF als Folgeprodukte auftreten. Damit wäre jedoch nicht die Möglichkeit der Bildung von 2-Methoxy-biphenyl (26) im Verlauf einer nucleophilen Substitutionsreaktion ausgeschlossen worden. Es wurde daher nach einer anderen Möglichkeit gesucht, den Reaktionsweg der Entstehung von 2-Methoxy-biphenyl (26) und Biphenyl (28) aufzuklären. Den Weg haben bereits K. Brown und D.R. Burnham¹²⁾ gewiesen. Es wurden Rückschlüsse auf den Reaktionsweg möglich, wenn man im Kern substituierte Alkyl-aryl-äther einer normalen Spaltungsreaktion unterwarf und die Struktur der entstandenen Biarylverbindungen aufklärte.

2.3. Spaltung von 4-Methyl-anisol im Bereich der oberen Grenzkonzentration

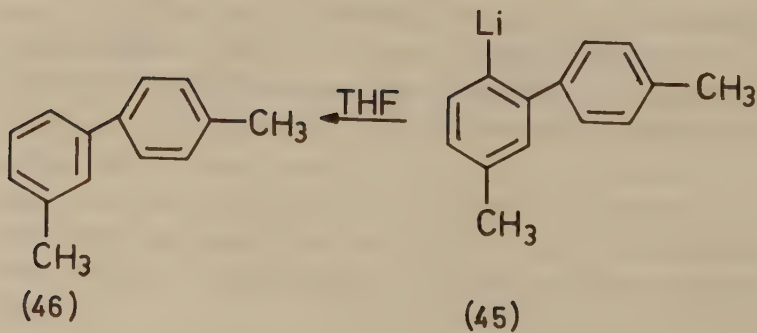
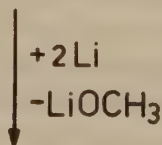
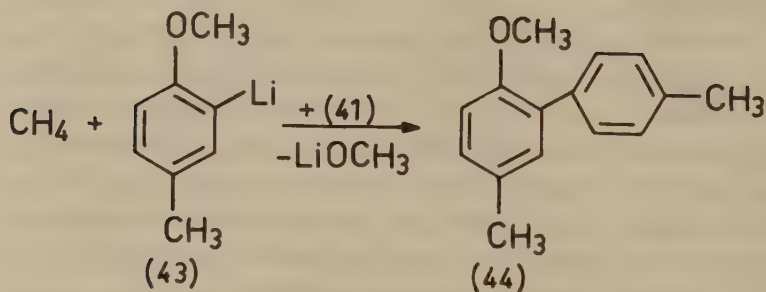
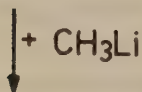
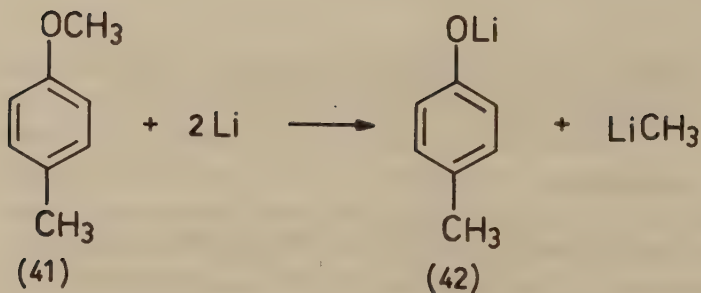
2.3.1. Allgemeines

Die Spaltung von $[4-D]$ Anisol (29) mit Kalium, die zum Radikalanion des $[3,4'-D_2]$ Biphenyl (31) führt ¹²⁾, spricht eindeutig für den Ablauf einer nucleophilen Substitutionsreaktion. Es war jedoch nicht möglich gewesen, die geringen Mengen an Biphenyl (29), die entstanden waren, massenspektrometrisch oder mittels Gaschromatographie zu erfassen.

Die Isotopenmarkierung stellt zweifellos die eleganteste Form der Markierung von Molekülen dar, die außerdem die Struktur einer Verbindung nur geringfügig verändert. Für den vorliegenden Fall schien sie jedoch nicht optimal zu sein, da sie zu schwierigen analytischen Problemen geführt haben würde. Wie noch gezeigt werden wird, waren für den Fall des Auftretens von Dehydrobenzol (32) drei mögliche Biphenylisomere zu erwarten. Ihre Trennung und Identifizierung hätte bei Verwendung einer deuterierten Verbindung große Schwierigkeiten bereitet.

Es wurde daher 4-Methyl-anisol (41) zur Spaltung eingesetzt, wobei angenommen wurde, daß die Einführung einer Methylgruppe in p-Stellung die Spaltungsreaktion nur geringfügig beeinflusst, das Metallierungsprodukt nur wenig destabilisiert und die Reaktivität der entstehenden 2-Methoxy-aryllithiumverbindung nicht durch sterische Effekte beeinflusst.

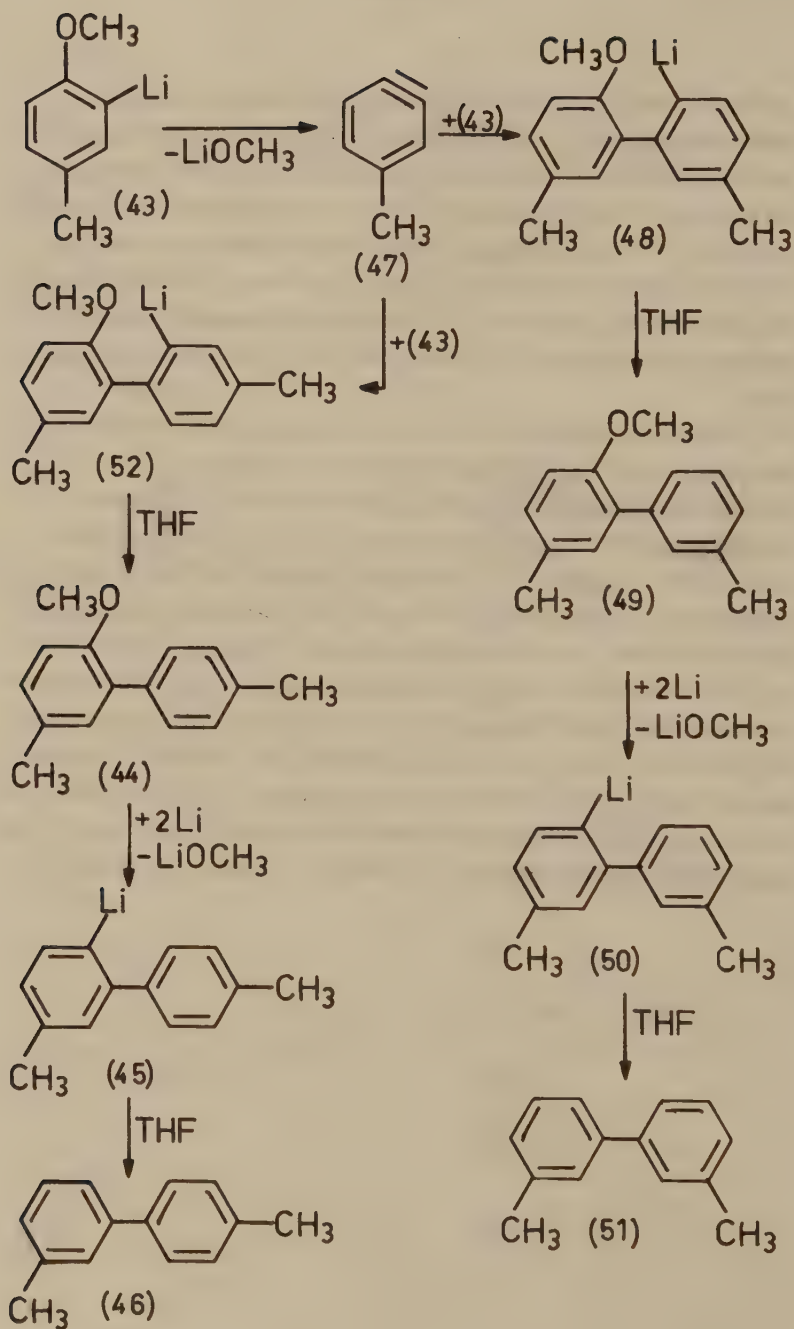
Nimmt man an, daß 4-Methyl-anisol (41) mit Lithium ähnlich reagiert wie Anisol (3), so hat man im Fall der nucleophilen Substitutionsreaktion den folgenden Reaktionsweg zu erwarten: .



4-Methyl-anisol (41) wird von Lithium überwiegend in Lithium-4-methyl-phenolat (42) und Methyllithium gespalten. Methyllithium reagiert mit unverbrauchtem 4-Methyl-anisol (41) weiter zu Methan und 2-Methoxy-5-methyl-phenyllithium (43), das anschließend mit 4-Methyl-anisol (41) in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zu 5-Methoxy-3,4'-bitolyl (44) weiterreagiert. Diese Verbindung wird durch Reaktion mit metallischem Lithium in 3,4'-Dimethyl-5-biphenyllithium (45) überführt, aus dem unter Zersetzung von THF 3,4'-Bitolyl (46) entsteht.

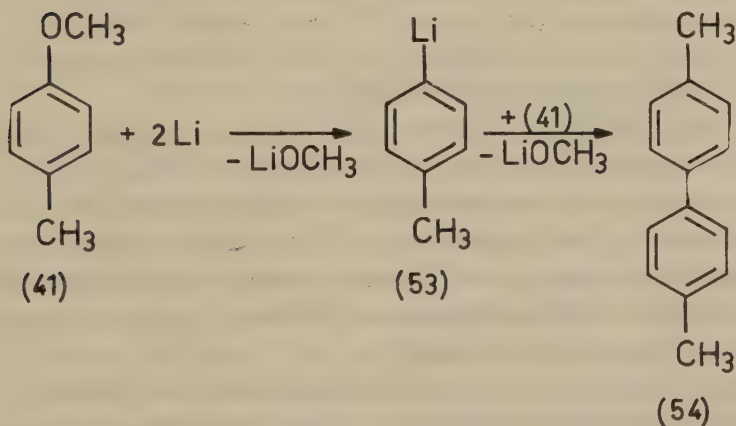
Tritt dagegen Dehydrotoluol (47) als Zwischenstufe der Reaktion auf, dann sind weitere Dimethylbiphenylisomere zu erwarten.

Ausgangspunkt dieser Reaktionsfolge ist das 2-Methoxy-5-methyl-phenyllithium (43), das zu Dehydrotoluol (47) und Lithiummethylat fragmentiert. Dehydrotoluol (47) addiert nun noch nicht zersetztes 2-Methoxy-5-methyl-phenyllithium (43), wobei nun zwei Verbindungen entstehen können: 3,3'-Dimethyl-5-methoxy-5'-biphenyllithium (48) und 3,4'-Dimethyl-5-methoxy-5'-biphenyllithium (52). Diese Produkte zersetzen THF unter Bildung von 3,3'-Dimethyl-5-methoxy-biphenyl (49) und 3,4'-Dimethyl-5-methoxy-biphenyl (44). Es erfolgt dann eine weitere Reaktion mit Lithium zu 3,3'-Dimethyl-5-biphenyllithium (50) und 3,4'-Dimethyl-5-biphenyllithium (45). Abschließend führt die Zersetzung des Lösungsmittels zu 3,3'-Bitolyl (51) und 3,4'-Bitolyl (46).



Man hat also beim Auftreten von Dehydrotoluol (47) mit zwei Reaktionsprodukten, dem 3,3'-Bitolyl (51) und dem 3,4'-Bitolyl (46), zu rechnen. Die Konzentrationen der beiden Produkte müßten etwa gleich groß sein. In geringer Konzentration müßte auch 4,4'-Bitolyl (54) auftreten, das allerdings auf verschiedenen Wegen entstehen kann.

Es könnte in einer Dimerisierungsreaktion aus zwei Dehydrotoluolmolekülen (47) entstehen ³⁵⁾, aber auch als Reaktionsprodukt der Aryl-Sauerstoff-Spaltung von 4-Methyl-anisol (41), wobei das entstandene p-Tolylolithium (53) in einer Substitutionsreaktion aus unverbrauchtem 4-Methyl-anisol (41) die Methoxygruppe verdrängen würde.



Sollte die Ätherspaltung von 4-Methyl-anisol (41) über den Radikal-anion-Mechanismus verlaufen, würde auch die Dimerisierung von zwei p-Tolylradikalen (57) in den Bereich des Möglichen rücken.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß nur die Entstehung von 3,3'-Bitolyl (51) den Reaktionsverlauf über Dehydrotoluol (47) beweisen kann.

Bei Abwesenheit von 3,3'-Bitolyl (51) würde die Anwesenheit von

3.4'-Bitolyl (46) für den Ablauf einer Substitutionsreaktion sprechen.
4.4'-Bitolyl (54) kann dagegen auf mehreren Reaktionswegen gebildet werden.

2.3.2. Die Reaktion von 4-Methyl-anisol mit elementarem Lithium in hoher Konzentration in THF

Die Spaltungsreaktion wurde im Bereich der oberen Grenzkonzentration durchgeführt, jenem Konzentrationsbereich, bei dem nur so viel THF zum Reaktionsgemisch zugefügt wird, daß die Spaltungsreaktion in Gang kommt. In diesem Bereich hatte man nämlich bei Anisol (3) maximale Ausbeute an Biphenyl (28) erhalten ¹⁴⁾. Für 4-Methyl-anisol (41) wurde die obere Grenzkonzentration, bei der die Ätherspaltung noch abläuft, zu 245 mMol/20 ml THF bestimmt.

Unter diesen Bedingungen verläuft die Spaltungsreaktion so langsam, daß die in der Sekundärreaktion gebildeten Aryllithiumverbindungen in der Hitze schneller zersetzt werden, als sie nachgebildet werden können. Die Konzentration an Aryllithiumverbindungen in der heißen Lösung ist dann so klein, daß der Gilman-Test ³⁶⁾ negativ verläuft. Bei kalten Lösungen dagegen fällt er positiv aus. Beim Erwärmen dieser Lösungen verschwindet dann die positive Reaktion wieder.

Nachdem die Mischung 48 h auf 80°C erhitzt worden war, wurde die Reaktion durch Hydrolyse abgebrochen. Aus der Neutralphase entfernte man durch fraktionierte Destillation den Hauptteil an 4-Methyl-anisol (41). Es wurden dabei 0,3 g schwerflüchtiger Rückstand gewonnen. Das Massenspektrum dieses Rückstands zeigte einen großen Peak der Massenzahl 182, die dem Molekulargewicht von Bitolyl entspricht. Es war daher lohnend, die Vergleichssubstanzen darzustellen, da die Reaktion vermutlich unter Bildung von Bitolyl abgelaufen war. Die gaschromatographische Untersuchung bestätigte dies.

Man konnte die Abwesenheit von 3.3'-Bitolyl (51) nachweisen. Als

schwerflüchtiges Hauptprodukt war 3,4'-Bitolyl (46) entstanden. Daneben fand man in erstaunlich hoher Konzentration 4,4'-Bitolyl (54). Das Verhältnis von 3,4'-Bitolyl (46) zu 4,4'-Bitolyl (54) beträgt etwa 4 : 1.

Damit war bewiesen, daß Dehydrotoluol (47) bei der Umsetzung von 2-Methoxy-5-methyl-phenyllithium (43) nicht auftritt. Analog dürfte auch die Umsetzung von 2-Methoxy-phenyllithium (8) mit Anisol (3) zu 2-Methoxy-biphenyl (28) nur über eine nucleophile Substitution erfolgen.

Unklar war jetzt aber, auf welchem Weg die Umsetzung von Anisol und Butyllithium in Abwesenheit von Lithiummetall zu Biphenyl führt.

2.4. Die Reaktion von 2-Methoxy-biphenyl mit Butyllithium

2.4.1. Allgemeines

Nachdem nun feststand, daß die Reaktionsweise von 2-Methoxy-phenyllithium (8) das Auftreten von Biphenyl (28) in Abwesenheit von Lithiummetall nicht erklären konnte, war es naheliegend, zu untersuchen, ob nicht eine Reaktion des entstehenden 2-Methoxy-biphenyl (26) zu Biphenyl (28) führen könne. Da 2-Methoxy-phenyllithium (8) in einer Metallierungsreaktion aus Butyllithium und Anisol (3) dargestellt worden war, galt es zu prüfen, ob nicht etwa das im Metallierungsgleichgewicht gegenwärtige Butyllithium mit dem Reaktionsprodukt 2-Methoxy-biphenyl (26) zu Biphenyl (28) hätte reagieren können.

In neuerer Zeit sind Elektronenübertragungsreaktionen metallorganischer Verbindungen auf aromatische Systeme bekannt geworden. So lassen sich z.B. durch Umsetzung aromatischer Verbindungen mit Trimethylsilylnatrium^{37, 38, 39)} in HMPT oder auch durch Umsetzung lithiumorganischer Verbindungen mit aromatischen Systemen in HMPT⁴⁰⁾ Radikalanionen erzeugen. Da die Ätherspaltung von 2-Methoxy-biphenyl (26)

nur unter Spaltung der Aryl-Sauerstoff -Bindung erfolgt, wäre damit ein Weg zu Biphenyl (28) gewiesen worden. Trotz intensiver Suche konnten jedoch keine Hinweise dafür gefunden werden, daß derartige Elektronenübertragungsreaktionen auch im Lösungsmittel THF ablaufen. Es wäre außerdem vorstellbar gewesen, daß die Methoxygruppe zwar bei thermischer Energiezufuhr nicht als Abgangsgruppe zur Bildung von Dehydroaromaten fungieren kann, aber angesichts des -I- Effekts wie ein Halogenatom gegen Lithium austauschbar ist im Rahmen einer Halogen-Metall - Austauschreaktion.

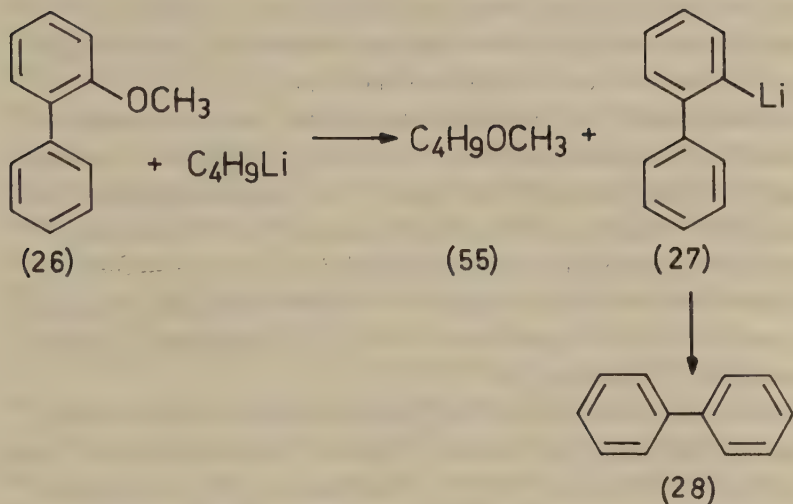
2.4.2. Die Reaktion von 2-Methoxy-biphenyl mit n-Butyllithium

Man versetzte 2-Methoxy-biphenyl (26) mit der halbmolaren Menge Butyllithiumlösung in Hexan und erhitzte diese Mischung auf 80°C. Nach 48 h Reaktionszeit wurde THF zugegeben und weitere 48 h auf 80°C erhitzt. Dann unterbrach man die Reaktion durch Hydrolyse.

Die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsprodukts ergab die Anwesenheit geringer Mengen von Biphenyl (28).

Den bei dieser Reaktion entstehenden n-Butyl-methyl-äther (55) konnte man infolge der Anwesenheit zahlreicher anderer Substanzen jedoch nicht mit letzter Sicherheit nachweisen.

Biphenyl (28) könnte jedoch im Rahmen einer derartigen Pseudohalogen-Metall- Austauschreaktion entstanden sein, wobei aus 2-Methoxy-biphenyl (26) und n-Butyllithium 2-Biphenyllithium (27) und n-Butyl-methyl-äther (55) entstehen müßten.



2-Biphenyllithium (27) würde dann mit THF weiter zu Biphenyl (28) reagieren.

Die hier beschriebene Reaktion läuft nicht in stark polaren Medien ab. Es wird z. B. kein Biphenyl (28) gebildet, wenn das Lösungsmittel THF von Anfang an im Reaktionsgemisch gegenwärtig ist.

Die Möglichkeit einer Pseudohalogen-Metall -Austauschreaktion wurde im Rahmen weiterer Untersuchungen bewiesen ⁴¹⁾.

2.5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

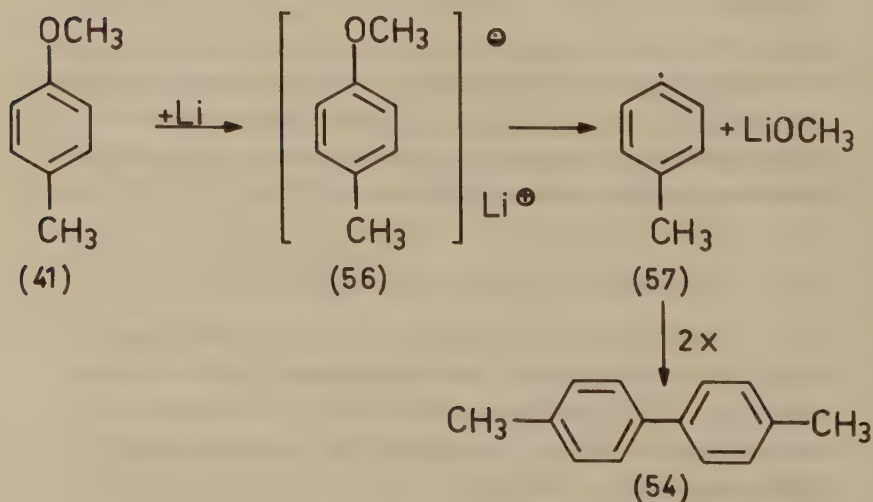
Alle Versuche, Dehydrobenzol (32) mittels einer chemischen Reaktion nachzuweisen, sind fehlgeschlagen. Bei den Versuchen, Dehydrobenzol aus 2-Methoxy-phenyllithium (8) in Gegenwart von Anthracen (35) zu erzeugen, wurde weder das Reaktionsprodukt von Dehydrobenzol (32) und Anthracen (35), Triptycen (36), gefunden,

noch war die Reaktion zu 2-Methoxy-biphenyl (26) verlaufen. Der Zusatz von Anthracen (35) bleibt offensichtlich nicht ohne Auswirkungen auf die Reaktivität von 2-Methoxy-phenyllithium (8).

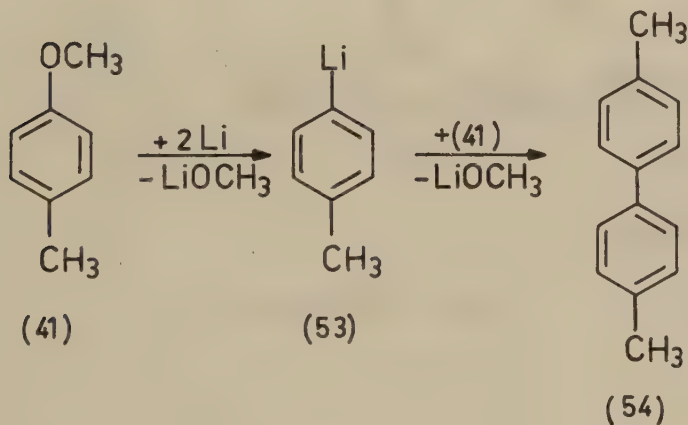
Auch der Versuch, aus 2-Methoxy-phenyllithium (8) in Gegenwart von Furan (39) Dehydrobenzol (32) zu erzeugen, ist gescheitert. Es wurde zwar 2-Methoxy-biphenyl (26) gebildet, doch konnte nachgewiesen werden, daß die Reaktion nicht über Dehydrobenzol (32) verlaufen war.

Der Spaltungsversuch mit 4-Methyl-anisol (41) zeigte schließlich, daß in diesem Fall kein Dehydrotoluol (47) entsteht und das Metallierungsprodukt nur über nucleophile Substitution zu Bitolylderivaten abreagiert, letztlich zu 3,4'-Bitolyl (46).

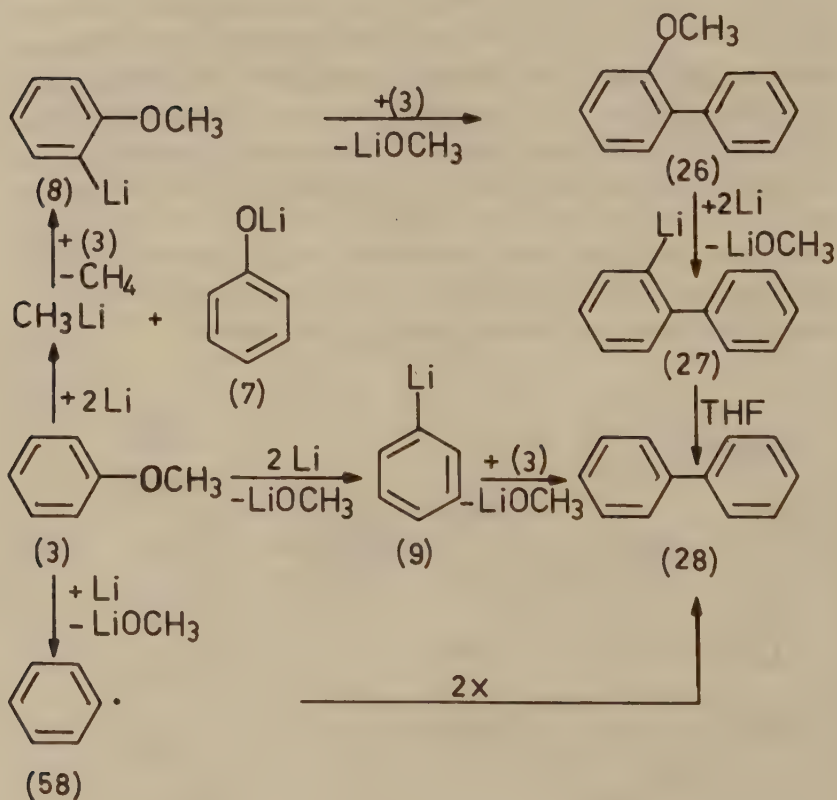
Es ist aber auch 4,4'-Bitolyl (54), das Produkt der Aryl-Sauerstoff-Spaltung, entstanden. Man kann sich vorstellen, daß im Rahmen der Ätherspaltung das Radikalanion (56) in p-Tolylradikale (57) und Lithium-methylat zerfällt und zwei dieser Radikale zu 4,4'-Bitolyl (54) dimerisieren.



Derartige Mechanismen zur Bildung von Biphenyl und den Terphenyl-isomeren aus den Umsetzungen von Naphthalinradikalanion mit Halogenbenzolen werden diskutiert, wobei das Auftreten von Phenylradikalen postuliert wird ^{42, 43}). Auf unsere Bedingungen übertragen, würde das bedeuten, daß die Radikalanionen alle sehr rasch in der Nähe der Metalloberfläche zerfallen und eine Schicht hoher Radikalkonzentration erzeugen würden. Diese Radikale müßten dann schneller zu 4,4'-Bitolyl (54) dimerisieren, als die Folgereaktion mit dem Metall zu p-Tolyl-lithium (53) erfolgt. Den weiteren Ergebnissen vorgreifend muß nun erwähnt werden, daß 4-Methyl-anisol (41) bei der Umsetzung mit Lithium etwa zu 20 % Aryl-Sauerstoff-Spaltung und zu 80 % Alkyl-Sauerstoff-Spaltung erleidet. Da das Mengenverhältnis der Isomeren 3,4'-Bitolyl (46) und 4,4'-Bitolyl (54) etwa den Spaltungsraten der beiden Reaktionsrichtungen entspricht, müßten daher die gebildeten p-Tolylradikale (57) quantitativ zu 4,4'-Bitolyl (54) dimerisieren, damit die beschriebenen Mengenverhältnisse erreicht werden können. Realistischer ist es nun doch, die Entstehung von 4,4'-Bitolyl (54) durch nucleophilen Angriff von p-Tolyl-lithium (53), dem Produkt der Aryl-Sauerstoff-Spaltung, an 4-Methyl-anisol (41) zu erklären.



Überträgt man die Befunde auf Anisol (3), so resultieren daraus drei Möglichkeiten für die Entstehung von Biphenyl (28). Zwei Reaktionswege führen über Substitutionsreaktionen zu 2-Methoxy-biphenyl (26) bzw. Biphenyl (28), ein dritter, die Dimerisierung von Phenylradikalen (58), wird nur geringfügig zur Biphenylbildung beitragen, kann aber für das Auftreten von o-, m- und p-Terphenyl verantwortlich sein. Biphenyl kann daher bei der Reaktion von Anisol (3) mit Lithium auf folgenden Reaktionswegen entstehen:



Als Produkte der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung treten Lithiumphenolat (7) und Methyllithium auf. Letzteres reagiert mit Anisol (3) weiter zu 2-Methoxy-phenyllithium (8), das nucleophil an unverbrauchtem Anisol (3) angreift und 2-Methoxy-biphenyl (28) bildet. Dieses reagiert mit Lithium in einer Spaltungsreaktion zu 2-Biphenyllithium (27), aus welchem unter THF-Zersetzung Biphenyl (28) entsteht.

Als Produkt der Aryl-Sauerstoff-Spaltung kann Biphenyl (28) auf zwei Reaktionswegen entstehen. Das Reaktionsprodukt Phenyllithium (9) reagiert in einer Substitutionsreaktion mit Anisol (3) zu Biphenyl (28).

In geringem Maß können auch Phenylradikale (58), ein mögliches Zerfallsprodukt des Anisolradikalanions (21), zu Biphenyl (28) dimerisieren. Als Hinweis dafür kann das Auftauchen der Terphenyle gelten.

3. Untersuchung zur Reaktionsweise der Alkoxy-naphthalinverbindungen mit elementarem Lithium in Tetrahydrofuran

3.1. Allgemeines

Alle Autoren, die Spaltungsreaktionen an Naphthalinäthern mit Alkalimetallen durchgeführt haben, formulieren den Reaktionsverlauf über das Dianion (12) des Äthers, darunter auch D. Eargle¹¹⁾, der nur das Radikalanion (11) der Äther nachweisen konnte, und H. Normant⁸⁾, der Spaltungsreaktionen in HMPT durchführte. Angesichts der hohen Elektronenaffinität des Naphthalinkerns⁴⁴⁾ scheint dieser Reaktionsweg durchaus möglich.

Ziel der Untersuchungen an diesen Naphthalinäthern war es festzustellen, ob die Spaltungsreaktion über die Stufe des Dianions (12) oder des Radikalanions (11) erfolgt.

Nach den Ergebnissen von H. Normant⁸⁾ schienen die Naphthalinäther für diese Untersuchungen auch deswegen besonders geeignet zu sein, weil sowohl die Alkyl- als auch die Aryl-Sauerstoff-Spaltung bei den Methyläthern etwa in gleichem Umfang ablaufen. Auch der Mechanismus der beiden Spaltungsrichtungen konnte sich dadurch aufklären lassen.

Durch Variation des Alkyl- oder Arylrestes in den Äthern mußte es daher möglich sein, den Reaktionsverlauf zu beeinflussen. Die Verschiebung der Spaltungsrichtung sollte dann Rückschlüsse auf die Struktur der abgespaltenen Zwischenprodukte ermöglichen, da sich im Rahmen einer Variationsreihe Bildungstendenz und Stabilität der Radikale konträr zu denen der Anionen entwickeln.

Während die Stabilität von Alkylanionen in der Reihenfolge



sinkt, wächst die der Radikale von



ihre Bildungstendenz nimmt von primär über sekundär nach tertiär zu.

Daher wurden zur Untersuchung Naphthalinäther gewählt, in denen die Alkylgruppen von primär bis tertiär variiert waren, da in dieser Reihenfolge die Abspaltung von Alkylanionen in steigendem Maße gehemmt, die der Alkylradikale hingegen gefördert werden mußte.

3.2. Die Spaltung von 1-Naphthyl- und 2-Naphthyl-methyl-äthern in THF mit Lithium

3.2.1. Spaltung von 1-Methoxy-naphthalin

3.2.1.1. Beschreibung der Spaltungsreaktion

Die Spaltungsreaktion wurde wie alle folgenden Reaktionen im Konzentrationsbereich von 30 mMol Äther pro 20 ml THF durchgeführt. Das Lithiummetall wurde in Form von Schnitzeln im Überschuß zugesetzt.

Der Reaktionsbeginn erfolgte spontan ohne äußere Energiezufuhr. Wie bei Ätherspaltungen üblich, trat eine starke Verfärbung der Lösung auf. Nachdem die exotherme Anfangsphase der Reaktion durchlaufen war, wurde noch eine Stunde am Rückfluß gekocht. Danach brach man die Reaktion durch Hydrolyse oder durch Carboxylieren ab.

In allen Fällen, in denen Lithiummetall im Überschuß eingesetzt worden

war, konnte nach dem Abbruch der Reaktion keine Ausgangssubstanz mehr nachgewiesen werden.

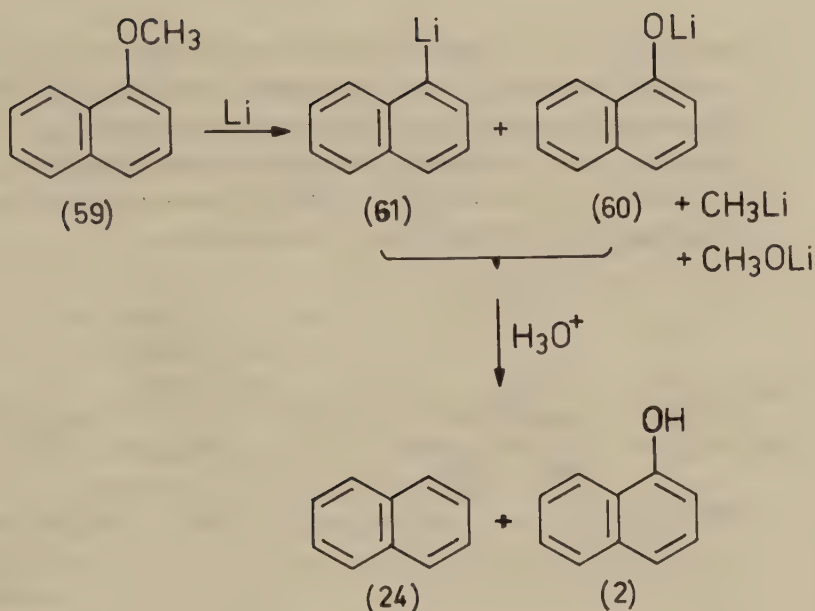
3.2.1.2. Reaktionsprodukte bei Abbruch der Ätherspaltung durch Hydrolyse

Reaktionen, bei denen nur das Verhältnis von Aryl- und Alkyl-Sauerstoff-Spaltung bestimmt werden sollte, wurden durch Hydrolyse abgebrochen. Man konnte dann bequem aus den Anteilen der Phenol- und Neutralphase die Raten der beiden Spaltungsrichtungen bestimmen.

Die Hydrolyse der Spaltungsreaktion von 1-Methoxy-naphthalin (59) ergab 33 % 1-Naphthol (2), 53 % Naphthalin (24), 6,3 % 1-Äthyl-naphthalin (62) sowie geringe Mengen 1-Methyl-naphthalin (64) und 2-Methyl-naphthalin (65), wenn man die Angaben auf die eingesetzte Menge an Ausgangssubstanz bezog.

Bezogen auf die Gesamtheit der gemessenen Reaktionsprodukte erhielt man einen Anteil von 36 % Alkyl-Sauerstoff-Spaltung und 64 % Aryl-Sauerstoff-Spaltung. Ähnliche Werte hatte H. Normant⁸⁾ bei der Spaltung von 2-Methoxy-naphthalin (23) mit Kalium in HMPT erhalten.

Die Produkte 1-Naphthol (2) und Naphthalin (24) sind leicht erklärbar, da sie im Rahmen der Hydrolyse aus den Lithiumverbindungen der Spaltungsreaktion, 1-Naphthyl-lithium (61) und Lithium-1-naphtholat (60), gebildet werden.

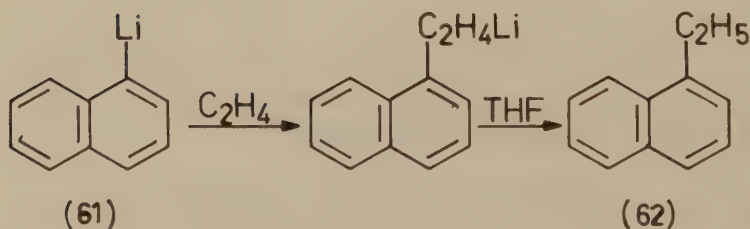
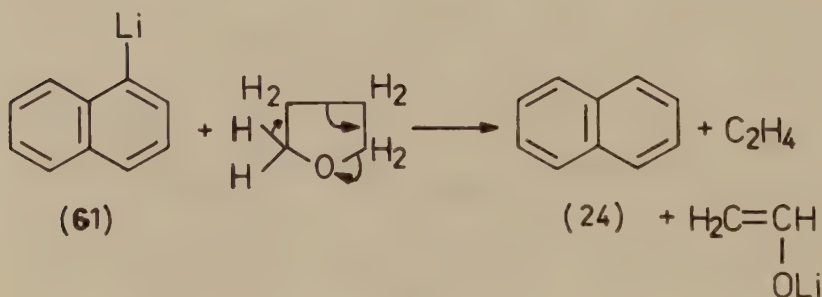


Es überraschte jedoch die Bildung von 1-Äthyl-naphthalin (62), sowie 1-Methyl- (64) und 2-Methyl-naphthalin (65).

In zahlreichen Versuchen beobachtete man nun, daß die Ausbeuten an 1-Naphthol (2) stets konstant blieb, während die von Naphthalin (24) schwankte. Sie war abhängig von der eingesetzten Menge Lithiummetall. Bei großem Metallüberschuß sank die Ausbeute von Naphthalin (24) zugunsten anderer Verbindungen, den Reduktionsprodukten des Naphthalins und 1-Äthyl-naphthalins (62). Diese Produkte schienen daher in Folge-reaktionen gebildet worden zu sein. Die Entstehung von 1-Äthyl-naphthalin (62) war dabei auf zwei Wegen vorstellbar, die ihren Ausgangspunkt beide im 1-Naphthyllithium (61) haben.

A. Rembaum ⁴⁵⁾ zeigte, daß Lithiumalkyle das Lösungsmittel THF zu Lithium-vinylalkoholat und Äthylen umsetzen, wobei aus der Lithiumalkylverbindung der entsprechende Kohlenwasserstoff entsteht.

A. Maercker und W. Theysohn ⁴⁶⁾ fanden weiter, daß Alkylolithiumverbindungen, z. B. n-Butyllithium, mit dem vorhandenen Äthylen reagieren und bis zu 6 Moleküle Äthylen einlagern können.



Auf die vorliegende Reaktion übertragen, würde durch die Spaltungsreaktion entstandenes 1-Naphthyllithium (61) zum Teil mit THF zu Naphthalin (24), Lithium-vinylalkoholat und Äthylen reagieren, während der Rest in einer Reaktion mit Äthylen 1-Äthyl-naphthalin (62) bilden würde.

Man konnte allerdings weitere Einschiebungsprodukte nicht entdecken.

Der andere Weg, der zu 1-Äthyl-naphthalin (62) führt, geht vom Naphthalin (24) aus und damit indirekt ebenfalls vom 1-Naphthyllithium (61), aus dem es entsteht. Das durch Reaktion mit dem Lösungsmittel entstandene Naphthalin (24) kann mit überschüssigem Lithium zum Naphthalindianion weiterreagieren ¹⁶⁾. Dieses besitzt nach J.C. Carnahan und W.D. Closson ⁴⁷⁾ die Reaktivität sekundärer und tertiärer Alkylolithiumverbindungen und kann daher Äthylen einlagern, wobei unter Disproportionierung 1-Äthyl-naphthalin (62) und 1-Äthyl-1.4-dihydronaphthalin entstehen.

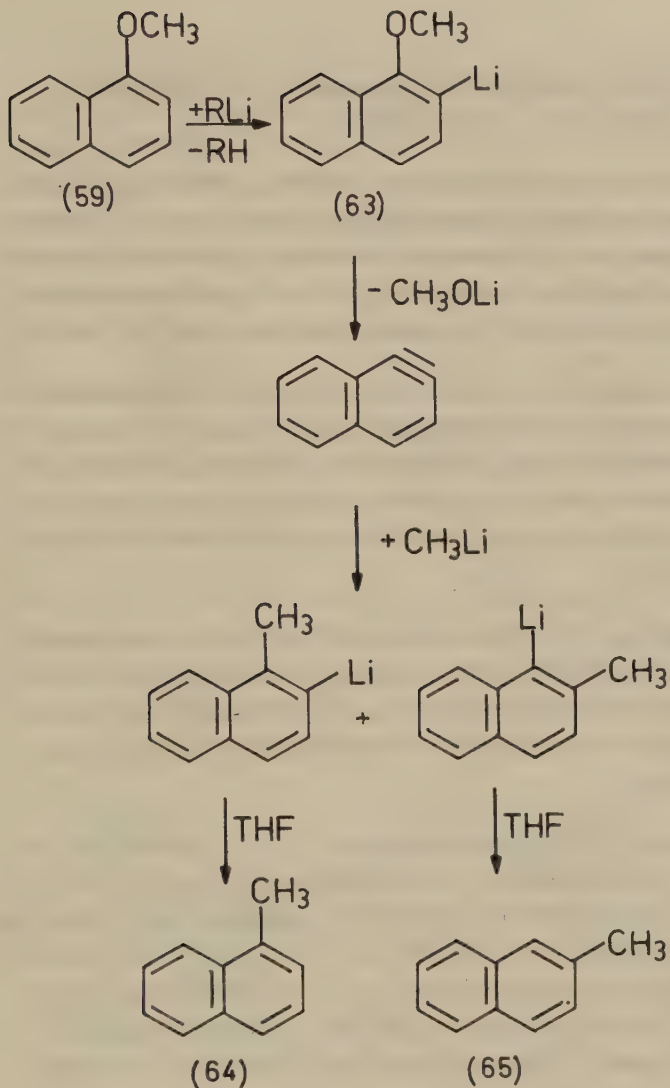
Die Entscheidung, welcher der beiden Reaktionswege nun beschritten wird, war leicht zu treffen. Bei einer Einschiebungsreaktion von Äthylen in das Naphthyllithium mußten 1-Alkoxy-naphthaline und 2-Alkoxy-naphthaline verschiedene Produkte liefern. Sollte jedoch die Reaktion des Naphthalindianions für die Entstehung des 1-Äthyl-naphthalins (62) verantwortlich sein, mußte unabhängig vom Ausgangsprodukt auch bei der Spaltung von 2-Alkoxy-naphthalinen immer 1-Äthyl-naphthalin (62) gefunden werden, da das Naphthalindianion mit Äthylen nämlich nur zu 1-Äthyl-naphthalin⁻ (62) und 1-Äthyl-1.4-dihydronaphthalin reagiert. Hinweise auf den Ablauf von Reduktionsprozessen am unsubstituierten Naphthalin (24) waren gefunden worden. Versetzt man analog der Vorschrift von H. Normant ⁴⁷⁾ Naphthalin (24), das in THF gelöst ist, mit Lithiummetall und läßt diese Mischung reagieren, dann enthält das Hydrolysat jene Reduktionsprodukte des Naphthalins (24), die auch in der Neutralphase der Ätherspaltungsreaktion enthalten sind.

Diese Reaktionen sind bereits aufgeklärt worden. Ausgangspunkt der Reaktion ist Naphthalin (24), das mit Lithium zum Radikalanion reagiert. Daraus entsteht unter Aufnahme eines Protons ein Hydronaphthalinradikal, das zu Naphthalin (24) und 1.4-Dihydronaphthalin disproportioniert ⁴⁸⁾, wobei auch das 1.4-Dihydronaphthalin mit dem Metall noch weitere Reaktionen eingehen kann, die letztlich zum Tetralin

führen 49, 50).

Das Auftreten von 1-Methyl-naphthalin (64) und 2-Methyl-naphthalin (65) kann auf Metallierungsreaktionen zurückgeführt werden. Versetzt man Naphthalin mit tert-Butyllithium, dann erhält man z. B. neben 1.4-Dihydronaphthalin und alkylierten Dihydronaphthalinen auch 1-tert-Butylnaphthalin und 2-tert-Butylnaphthalin⁵¹⁾. Die n-Butylderivate erhält man auf gleiche Weise aus der Reaktion von Naphthalin (24) mit n-Butyllithium^{22, 52)}. Analog wäre die Entstehung von 1-Methyl-naphthalin (64) und 2-Methyl-naphthalin (65) denkbar, da im Verlauf der Spaltungsreaktion Methyllithium entsteht.

Grundsätzlich wäre die Entstehung der beiden Methylnaphthaline auch durch die Reaktion von Dehydronaphthalin mit Methyllithium erklärbar. Wenn die Ausgangsverbindung metalliert werden würde und das Metallierungsprodukt, 1-Methoxy-2-naphthyllithium (63), in Dehydronaphthalin und Lithiummethylat zerfallen könnte, wäre die Addition von Methyllithium denkbar. Aus den daraus resultierenden Naphthyllithiumverbindungen würde dann 1-Methyl- (64) und 2-Methylnaphthalin (65) gebildet werden.



Angeichts der vorangegangenen Ergebnisse scheint dieser Reaktionsweg allerdings wenig wahrscheinlich.

3. 2. 1. 3. Reaktionsprodukte der Ätherspaltung bei Abbruch der Reaktion durch Carboxylierung

Um festzustellen, welche Alkyl- oder Aryllithiumverbindungen im Verlauf der Spaltungsreaktion gebildet werden, wurden mehrere Versuche durch Carboxylieren abgeschlossen. Bereits die Analyse der Hydrolyseprodukte hatte Hinweise darauf gegeben, daß die Spaltungsreaktion von 1-Methoxy-naphthalin (59) abweichend zu der von Anisol (3) verlief.

Wie bereits erwähnt, wird Anisol (3) im Verlauf der Spaltungsreaktion durch Methyllithium metalliert, wobei 2-Methoxy-phenyllithium (8) entsteht. Diese Verbindung reagiert nur sehr langsam mit THF und wird ebenfalls nur sehr langsam durch Lithium gespalten. Daher findet man bei der Hydrolyse einer Spaltung von Anisol (3) stets noch Ausgangsmaterial.

Bei der Spaltung von 1-Methoxy-naphthalin (59) war die Ausgangsverbindung dagegen vollständig verbraucht worden. Entweder war die Metallierungsreaktion nicht eingetreten, oder es hatte das Metallierungsprodukt in einer Spaltungsreaktion weiterreagiert, oder das Lösungsmittel zersetzt.

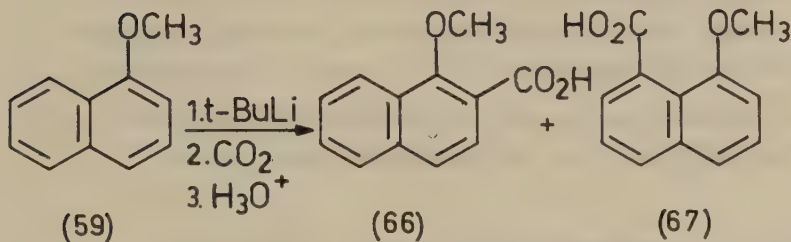
Das carboxylierte Reaktionsprodukt enthielt 33 % 1-Naphthol (2) neben 36 % 1-Naphthoesäure, 14,2 % Naphthalin (24) und 3,5 % 1-Äthyl-naphthalin (62). Das Auftreten von Naphthalin (24) erklärt sich aus der Gegenwart von 1-Naphthyllithium (61), das mit THF oder mit der Feuchtigkeit im festen Kohlendioxid zu Naphthalin (24) reagieren kann. Von dem Metallierungsprodukt 1-Methoxy-2-naphthoesäure (66) konnten jedoch nicht einmal Spuren nachgewiesen werden.

Dieses Ergebnis schien schwer verständlich, da für 1-Methoxy-naphthalin (59) infolge des -I-Effekts der Methoxygruppe eine leichte Metallier-

barkeit erwartet worden war ⁵³⁾. Von Metallierungsreaktionen wird auch berichtet. So identifizierte H. Gilman ⁵⁴⁾ als Metallierungsprodukt der Reaktion von 1-Methoxy-naphthalin (59) mit n-Butyllithium in Diäthyläther 1-Methoxy-2-naphthyllithium (63). Andere Autoren ^{55, 56)} berichten jedoch, daß auch am C₈-Atom Metallierung stattfinden kann, also zwei Produkte entstehen. D. A. Shirley ⁵⁷⁾ zeigte schließlich, daß sich durch Variation des Lösungsmittels die Metallierungsreaktion bevorzugt nach C₂ oder C₈ lenken läßt.

Es galt nun die Frage zu beantworten, ob 1-Methoxy-naphthalin (59) unter den Bedingungen der Ätherspaltung in THF als Lösungsmittel mit Methyllithium als Reagens, metallierbar ist. 1-Methoxy-naphthalin (59) konnte nun in THF tatsächlich, wenn auch in schlechter Ausbeute, durch Methyllithium metalliert werden.

Während jedoch Anisol (3) durch Methyllithium quantitativ in 2-Methoxy-phenyllithium (8) überführt wird, reagieren von 1-Methoxy-naphthalin (59) in THF nur knapp 9 % zu den Metallierungsprodukten.



Diese Substanzen hatte man in besserer Ausbeute (44 %) auch durch Umsetzung der Ausgangsverbindung mit tert-Butyllithium dargestellt ⁵⁷⁾

und durch Carboxylieren in die Carbonsäuren überführt. Dabei erhielt man 1-Methoxy-2-naphthoesäure (66) und 1-Methoxy-8-naphthoesäure (67) im Verhältnis 4 : 1.

Diese Substanzen waren jedoch nicht im Verlauf der Spaltungsreaktion entstanden. Ihre Bildungstendenz scheint sehr viel kleiner als bei Anisol (3) zu sein.

Das Ausbleiben der Reaktion kann seinen Grund auch darin haben, daß infolge der großen Elektronenaffinität des aromatischen Kerns die Spaltungsreaktion so schnell abläuft, daß für die langsam verlaufende Metallierungsreaktion keine Ausgangsverbindung mehr zur Verfügung steht.

3.2.2. Die Spaltung von Nerolin

3.2.2.1. Beschreibung der Reaktion

Auch die Spaltung von Nerolin (23) wurde mit 30 mMol Ausgangssubstanz, gelöst in 20 ml THF, durchgeführt. Das Lithiummetall war wieder im Überschuß zugegeben worden. Ähnlich der Spaltung von 1-Methoxy-naphthalin (59) verlief auch hier die Spaltungsreaktion exotherm. Nach der schnell verlaufenden exothermen Anfangsphase wurde das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde am Rückfluß gekocht.

Die Reaktionen wurden danach durch Hydrolyse oder durch Carboxylierung abgebrochen. Jede Spaltungsreaktion verlief quantitativ.

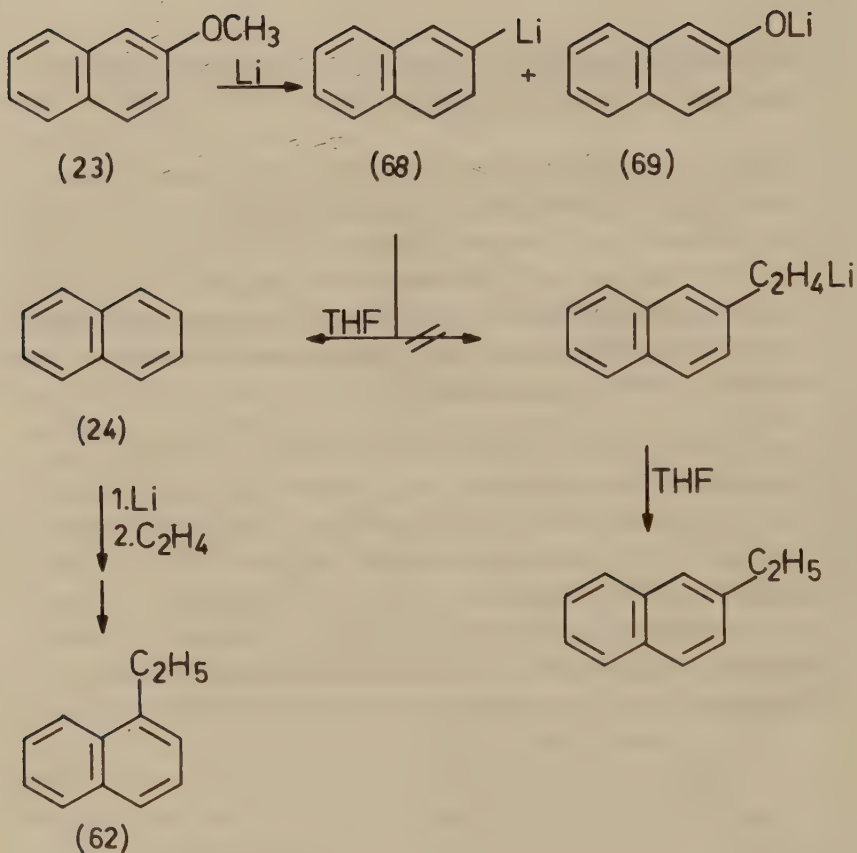
3.2.2.2. Reaktionsprodukte bei Abbruch durch Hydrolyse

Brach man die Reaktion durch Hydrolyse ab, dann erhielt man, bezogen auf die eingesetzte Ausgangssubstanz, 35,5 % 2-Naphthol (25), 34,4 % Naphthalin (24), 8 % 1-Äthyl-naphthalin (62),

die Reduktionsprodukte des Naphthalins und wieder 1-Methyl-naphthalin (64) und 2-Methyl-naphthalin (65).

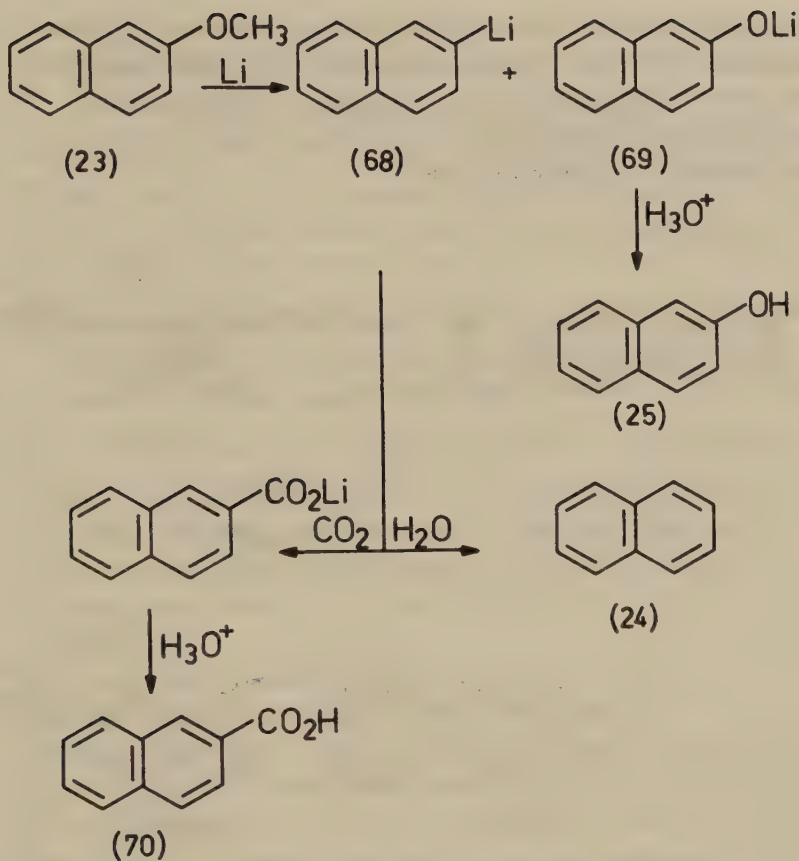
Bezogen auf die Gesamtheit der gemessenen Reaktionsprodukte war damit zu 40 % die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung und zu 60 % die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung eingetreten. Nerolin (23) und 1-Methoxy-naphthalin (59) unterschieden sich daher nur geringfügig in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber metallischem Lithium, obwohl für 2-Alkoxy-naphthalin-verbindungen eine geringere Elektronenaffinität zu erwarten gewesen wäre ^{58, 59)}.

Auch hier war 1-Äthyl-naphthalin (62) gebildet worden. Da aber im Verlauf dieser Spaltungsreaktion nur 2-Naphthyllithium (68) entsteht, kann 1-Äthyl-naphthalin (62) nicht durch eine Einschiebungsreaktion von Äthylen in die Aryllithiumverbindung gebildet worden sein. Ausgangspunkt der Reaktionsfolge, die zu 1-Äthyl-naphthalin (62) führt, muß daher Naphthalin (24) sein, das durch die Reaktion von 2-Naphthyllithium (68) mit dem Lösungsmittel THF entsteht. Es findet an Naphthyllithium offenbar keine Einschiebungsreaktion statt.



3. 2. 2. 3. Reaktionsprodukte bei Abbruch durch Carboxylierung

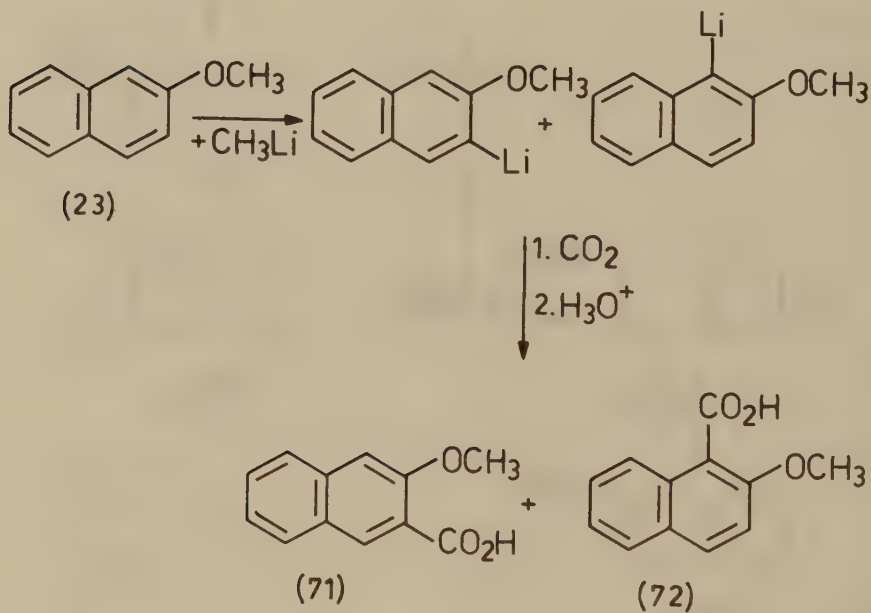
Bei Reaktionsabbruch durch Carboxylieren erhielt man, bezogen auf die Ausgangsverbindung, 37 % 2-Naphthol (2), 20 % Naphthalin (24), 35 % 2-Naphthoesäure (70) und 2,7 % 1-Äthyl-naphthalin (66). Die Spaltungsreaktion war damit unter Bildung von Lithium-2-naphtholat (69) und 2-Naphthyllithium (68) verlaufen. Das Naphthalin (24) entsteht hier ebenfalls durch THF-Zersetzung und Hydrolyse, da beim Carboxylieren stets auch Wasser in das Reaktionsgemisch eingeschleppt wird.



Auch hier wurden keine Metallierungsprodukte gefunden, obwohl Nerolin (23) metalliert werden kann. H. Gilman⁵⁴⁾ erhielt bei der Reaktion von Nerolin (23) mit n-Butyllithium in Diäthyläther 2-Methoxy-3-naphthoesäure (71).

Die Metallierungsreaktion wurde unter den Bedingungen der Ätherspal-

tung, mit Methyllithium und in THF, wiederholt, wobei nur 3,9 % des eingesetzten Nerolins (23) metalliert wurden. Das Metallierungsprodukt enthielt 2 Substanzen, die als 2-Methoxy-3-naphthoesäure (71) und 2-Methoxy-1-naphthoesäure (72) identifiziert wurden. Sie waren im Verhältnis 7 : 1 gebildet worden.



3.2.3. Zusammenfassung

Vergleicht man das Reaktionsverhalten der beiden Naphthyl-methyl-äther mit dem von Anisol (3), dann fällt zuerst die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Elektronenaufnahme auf. Es überrascht jedoch das Fehlen von Metallierungsprodukten. Die Abwesenheit der Metallierungsprodukte kann drei Ursachen haben:

1. Die eigentliche Spaltungsreaktion kann so schnell abgelaufen sein, daß das gesamte Ausgangsmaterial verbraucht war, ehe die langsame Metallierungsreaktion in Gang kam.
2. Die Bildungstendenz der Metallierungsprodukte ist sehr klein.
3. Die in geringer Menge vielleicht doch gebildeten Metallierungsprodukte könnten auf Grund der großen Elektronenaffinität des aromatischen Kerns verhältnismäßig schnell einer weiteren Spaltungsreaktion unterworfen werden.

Es gibt außerdem Produkte von Folgereaktionen, die unabhängig vom eingesetzten Äther bei beiden Spaltungsreaktionen auftreten:

1-Äthyl-naphthalin (62), 1-Methyl- (64) und 2-Methyl-naphthalin (65). Sie sind Produkte der Reaktion von Naphthalin (24) und Lithium, wobei man sich die Entstehung von Naphthalin (24) aus der Reaktion von Naphthyllithium mit THF vorstellen muß. Das regelmäßige Auftauchen dieser Verbindungen stellt einen Hinweis auf die Bildung von Naphthalinradikalanion und Naphthalindianion im Verlauf von Folgereaktionen der Ätherspaltung dar. Daher besteht die Möglichkeit, daß die Ätherspaltungsreaktion selbst ebenfalls über ein Dianion (12) verlaufen könnte.

3.3. Die Spaltung von 1-Alkoxy- und 2-Alkoxy-naphthalinen

3.3.1. Allgemeines

Ziel der folgenden Spaltungsversuche war es, Hinweise auf den Mechanismus der Spaltungsreaktion zu erhalten. Es wurden in den folgenden Versuchen die Alkylreste der Äther variiert, um damit die Bildungstendenz und Stabilität etwa entstehender Alkylradikale oder Alkylanionen zu verändern. H. Normant ⁸⁾ zeigte, daß die Veränderung des Alkylrests in Naphtholäthern bei Verwendung von Kalium in HMPT Einfluß auf die Spaltungsrichtung nehmen kann. Da zur Bestimmung der Alkyl- und Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate nur die Konzentrationen der Hydrolyseprodukte von Bedeutung sind, wurde auf Carboxylierungsreaktionen weitgehend verzichtet. Nur bei den Naphthyl-äthyl-äthern wurde nochmals carboxyliert. Obwohl sich 1-Naphthyl-methyl-äther (59) und 2-Naphthyl-methyl-äther (23) bei den Spaltungsreaktionen sehr ähnlich verhalten hatten, sollten die Spaltungsversuche dennoch in beiden Reihen durchgeführt werden.

3.3.2. Die Spaltung der 1-Naphthyl-alkyl-äther

3.3.2.1. Die Spaltung von 1-Äthoxy-naphthalin

Auf Grund des stärkeren +M-Effekts der Äthoxygruppe war für 1-Äthoxy-naphthalin (1) eine geringere Elektronenaffinität als für 1-Methoxy-naphthalin (59) zu erwarten. Trotzdem verlief auch hier die Reaktion mit Lithium, das im Überschuß zugegeben worden war, wieder exotherm. Im Anschluß an die exotherme Anfangsphase wurde eine Stunde am Rückfluß gekocht. Dann erfolgte der Reaktionsabbruch durch Hydrolyse. Zu diesem Zeitpunkt war die Reaktion bereits wieder quantitativ verlaufen.

Man erhielt 2 % 2-Naphthol (25), 52 % Naphthalin (24), 7 % 1-Äthyl-naphthalin (62) und die Reduktionsprodukte von Naphthalin.

Es war damit nur zu 2 % die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten worden, die Aryl-Sauerstoff-Bindung dagegen zu 98 %.

Das Ergebnis war etwas überraschend, da im Gegensatz zu H. Normant ⁸⁾, der beim Übergang von Methoxy-naphthalin zu Äthoxy-naphthalin eine Steigerung der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung von 38 % auf 51 % festgestellt hatte, hier eine starke Abnahme verzeichnet werden mußte. Brach man die Reaktion durch Carboxylieren ab, dann fand man in der Säurefraktion nur 1-Naphthoesäure und keine Metallierungsprodukte.

3.3.2.2. Die Spaltung von 1-Naphthyl-isopropyl-äther

Es wurden wieder 30 mMol Ausgangssubstanz, gelöst in 20 ml THF, mit Lithiummetall zur Reaktion gebracht. Die Reaktion verlief wieder exotherm. Anschließend wurde die Mischung noch eine Stunde am Rückfluß gekocht und die Reaktion dann durch Hydrolyse abgebrochen. Auch diese Reaktion war wieder quantitativ verlaufen.

Man hatte 41,8 % 1-Naphthol (2), 29,4 % Naphthalin (24) und 1,9 % 1-Äthyl-naphthalin (62) erhalten. Bezieht man die Ausbeuten auf die gemessenen Reaktionsprodukte, dann war im Verlauf der Reaktion 57 % Alkyl-Sauerstoff-Spaltung und 43 % Aryl-Sauerstoff-Spaltung eingetreten.

3.3.2.3. Die Spaltung des 1-Naphthyl-tert-butyl-äthers

Die Spaltung dieses Äthers wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Auch sie verlief exotherm und brachte nach Ablauf einer Stunde quantitativen Umsatz. Das Hydrolysat enthielt 76 % 1-Naphthol (2) und 11 % Naphthalin (24). Die Reaktion war daher zu 87 % unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung verlaufen.

3.3.3. Die Spaltungsreaktion der 2-Naphthyl-alkyl-äther

3.3.3.1. Die Spaltung von 2-Äthoxy-naphthalin

Die Spaltungsreaktion wurde mit 30 mMol 2-Äthoxy-naphthalin (83) unter den üblichen Bedingungen durchgeführt. Die Produktanalyse der hydrolysierten Lösung ergab einen Gehalt von 0,95 % 2-Naphthol (25), 54 % Naphthalin (24), 5,7 % 1-Äthyl-naphthalin (62) sowie geringe Mengen von Reduktionsprodukten. Die Reaktion war wieder quantitativ verlaufen.

Damit war zu 99 % die Aryl-Sauerstoff-Bindung und nur zu 1 % die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten worden.

Brach man die Spaltung durch Carboxylieren ab, dann fand man in der Säurefraktion nur 2-Naphthoesäure (70) und keine Metallierungsprodukte.

3.3.3.2. Die Spaltung von 2-Naphthyl-isopropyl-äther

Die Reaktion wurde unter den üblichen Bedingungen durchgeführt. Auch sie verlief exotherm. Hydrolysierte man die Reaktionsmischung, dann erhielt man, bezogen auf die Ausgangssubstanz, 42,4 % 2-Naphthol (25), 33,4 % Naphthalin (24) und 4 % 1-Äthyl-naphthalin (62). Auch diese Reaktion verlief in einer Stunde quantitativ.

Die Spaltung war daher zu 53 % unter Lösung der Alkyl- und zu 47 % unter Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung verlaufen.

3.3.3.3. Die Spaltung des 2-Naphthyl-tert-butyl-äthers

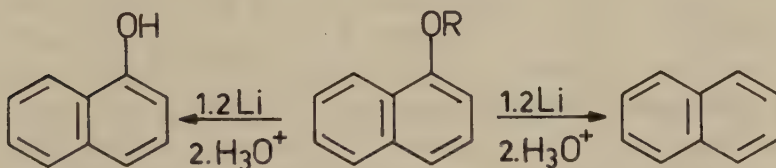
Die Reaktion wurde wie üblich durchgeführt. Das Hydrolysat enthielt 84 % 2-Naphthol (25). Unter den Neutralsubstanzen war Naphthalin (24) mit 2,4 % enthalten.

Bezogen auf die gemessenen Reaktionsprodukte war daher zu 97 % die

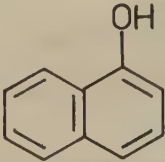
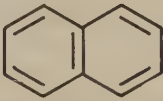
Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung und nur zu 3 % die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung erfolgt.

3.3.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

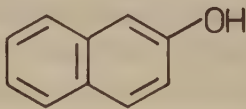
Die beiden Stoffgruppen der 1-Naphthyl- und 2-Naphthyl-alkyl-äther zeigen ein sehr ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber Lithiummetall. Für die Reaktion



wurden folgende Werte gefunden:

R		
CH ₃ -	36 %	64 %
C ₂ H ₅ -	2 %	98 %
(CH ₃) ₂ CH-	57 %	43 %
(CH ₃) ₃ C-	87 %	13 %

Ähnliche Ergebnisse findet man bei der Spaltung der 2-Naphthyl-alkyl-äther:

R		
CH_3-	40 %	60 %
C_2H_5-	1 %	99 %
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	53 %	47 %
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	97 %	3 %

Beide Stoffgruppen zeigen in ihrem Verhalten die gleiche Tendenz. Die Alkyl-Sauerstoff-Bindung wird in beiden Gruppen etwa zu

- 40 % bei den Methyläthern,
- 2 % bei den Äthyläthern,
- 55 % bei den Isopropyläthern und
- 90 % bei den tert-Butyläthern

gespalten.

Die Deutung dieser Ergebnisse ist nicht einfach. Die Bildungstendenz der Alkylradikale wächst wie ihre Stabilität von primär bis tertiär. Die Stabilität der Alkylanionen sinkt dagegen in der angegebenen Reihenfolge ab.

Im Rahmen der Spaltungsreihen wurde nun eine Tendenzwende beobachtet. Daraus folgt, daß es mehr als einen Mechanismus der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung geben muß.

Beim Übergang von Methyl- zum Äthyläther sinkt die Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsrate stark ab. Da große Stabilitätsunterschiede zwischen Methyl- und Äthylanionen bestehen, kann dieses Verhalten mit der Abspaltung von Methyl- und Äthylanionen erklärt werden. Wären Methyl- und Äthylradikale abgespalten worden, dann hätte man den entgegengesetzten Effekt beobachten müssen, da die Bildungstendenz von Äthylradikalen größer als die von Methylradikalen ist ⁶⁰⁾.

Mit der Annahme der Abspaltung von Alkylanionen kann man jedoch nicht mehr das Verhalten der anderen Äther erklären. Die wachsende Instabilität der Isopropyl- und tert-Butylanionen hätte die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung noch mehr behindern müssen. Daher wäre bei ihrer Abspaltung noch ein weiterer Rückgang der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung zu erwarten gewesen. Das Gegenteil wurde jedoch beobachtet. Die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung durchläuft bei Spaltung der Äthyläther ein Minimum und gewinnt dann mit steigender Radikalbildungstendenz der abspaltbaren Alkylradikale wieder an Umfang.

Man kann die Ergebnisse so deuten, daß bei der Spaltung von Methyl- und Äthyläthern ein Methyl- bzw. Äthylanion abgespalten wird. Bei der Spaltungsreaktion der Isopropyl- und tert-Butyläther entsteht dagegen ein Alkylradikal.

Nicht zu beantworten ist vorläufig die Frage, ob der Äthylrest noch als Anion oder schon als Radikal abgespalten wird. Da die Radikalbildungstendenz von Methyl bis tert-Butyl stark ansteigt, wäre es ebenso denkbar, daß zwar Methylanionen abgespalten werden, im Fall der Äthyläther das System jedoch die Abspaltung der instabilen Äthylanionen vermeidet und dafür Äthylradikale mit relativ geringer Bildungstendenz erzeugt, was zu einer Bevorzugung der Aryl-Sauerstoff-Spaltung führen würde. Das Reaktionsverhalten der iso-Propyl- und tert-Butyläther beweist jedoch, daß die Spaltungsreaktion aus der Stufe des Radikalanions (11) heraus möglich ist, da nur dann die Abspaltung eines Radikals erfolgen kann.

3.3.5. Die Spaltung eines äquimolaren Gemisches aus 1-Äthoxy-naphthalin und 1-Naphthyl-isopropyl-äther

Es war nun klar, daß die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung aus der Stufe des Radikalanions heraus erfolgen kann. Über den Reaktionsweg, der von der Aryl-Sauerstoff-Spaltung beschritten wird, war jedoch nichts bekannt. Doch bot sich hier die Möglichkeit zu entscheiden, ob die Aryl-Sauerstoff-Spaltung über ein Radikalanion (11) oder Dianion (12) abläuft, da man nun Äther kannte, die nahezu ausschließlich Aryl-Sauerstoff-Spaltung erleiden und andere, deren Spaltung aus dem Radikalanion (11) heraus bekannt war.

Man ging dabei von der Vorstellung aus, daß die Reaktion zum Dianion (12) sehr viel langsamer erfolgen würde als die Bildung eines Radikalanions (11), da das Dianion (12) in einem weiteren Reaktionsschritt aus dem Radikalanion (11) gebildet werden muß. Sollten die beiden Äther aus verschiedenen Reaktionsstufen heraus zerfallen, dann müßte sich eine größere Differenz in den Spaltungsgeschwindigkeiten abzeichnen. Deshalb wurde ein äquimolares Gemisch von 1-Äthoxy-naphthalin (1) und 1-Naphthyl-isopropyl-äther zur Reaktion eingesetzt.

Die Spaltung wurde wieder im üblichen Konzentrationsbereich durchgeführt. Man brachte ein Gemisch von 48,8 % 1-Äthoxy-naphthalin (1) und 52,2 % 1-Naphthyl-isopropyl-äther zur Reaktion, wobei diesmal die spaltbaren Substanzen und nicht das Metall im Überschuß eingesetzt wurden.

Das Hydrolysat enthielt 14,9 % Naphthalin (24), 6,4 % 1-Naphthol (2), 37,6 % 1-Äthoxy-naphthalin (1) und 41,1 % 1-Naphthyl-isopropyl-äther. Es waren also nur 21,3 % der Gesamtäthermenge gespalten worden, davon 11,2 % des Äthyläthers (1) und 10,1 % des Isopropyläthers. Damit hatte der Äthyläther um den Faktor 1,11 schneller als der Isopropyläther reagiert. Folglich mußte auch die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung über die Stufe des Radikalanions (11) verlaufen.

3.4. Die Spaltungsreaktionen der 2,3-Naphthalindiolderivate

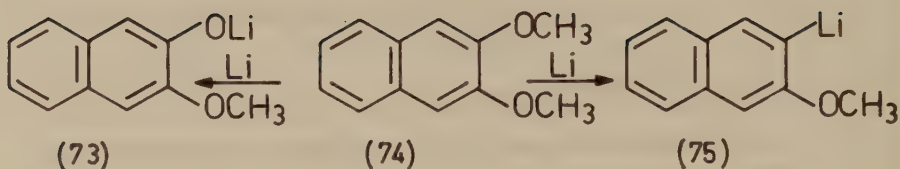
3.4.1. Allgemeines

Die Spaltungsversuche mit Monoalkoxy-naphthalinen hatten die Aufklärung des Spaltungsmechanismus der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung durch Variation der Bildungstendenz von Alkylradikalen (15) oder Alkylanionen (14) zum Ziel. Damit waren aber keine näheren Hinweise auf den Mechanismus der Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung erhalten worden. Durch die zuletzt durchgeführte Konkurrenzreaktion hatte man allerdings zeigen können, daß auch die Spaltung einer Aryl-Sauerstoff-Bindung aus der Stufe des Radikalanions (11) heraus erfolgt. Weitere Kenntnisse über den Mechanismus dieser Reaktionsrichtung konnte man nicht gewinnen.

Um den Mechanismus der Aryl-Sauerstoff-Spaltung aufzuklären, mußte man wieder die Bildungstendenz eines der möglichen Zwischenprodukte beeinflussen, hier am besten durch Einführung geeigneter Substituenten in den aromatischen Kern. Es bot sich hier an, die Bildungstendenz eines eventuell auftretenden Arylanions (16) zu steigern und gleichzeitig die Entstehung eines Arylradikals (19) zu behindern.

Diese Voraussetzungen schienen bei 2,3-Dialkoxy-naphthalinen besonders gut erfüllt zu sein.

Die Alkoxygruppen befinden sich in äquivalenten Positionen. Es können daher auch bei den 6 möglichen Reaktionswegen nur zwei Naphthalinderivate gebildet werden, z.B. bei 2,3-Dimethoxy-naphthalin (74) das Lithium-3-methoxy-2-naphtholat (73) und das 3-Methoxy-2-naphthyllithium (75).



Würde ein Arylanion (13) bei der Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung entstehen, dann wäre in diesem Molekül seine Bildungstendenz erhöht. Der Anteil der Aryl-Sauerstoff-Spaltung müßte dann größer sein als bei Nerolin (23). Eine kleinere Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate als bei Nerolin (23) würde dagegen anzeigen, daß ein Arylradikal (19) gebildet wurde. Diese Radikalbildung würde außerdem die Spaltung aus dem Zustand des Radikalanions (11) heraus beweisen.

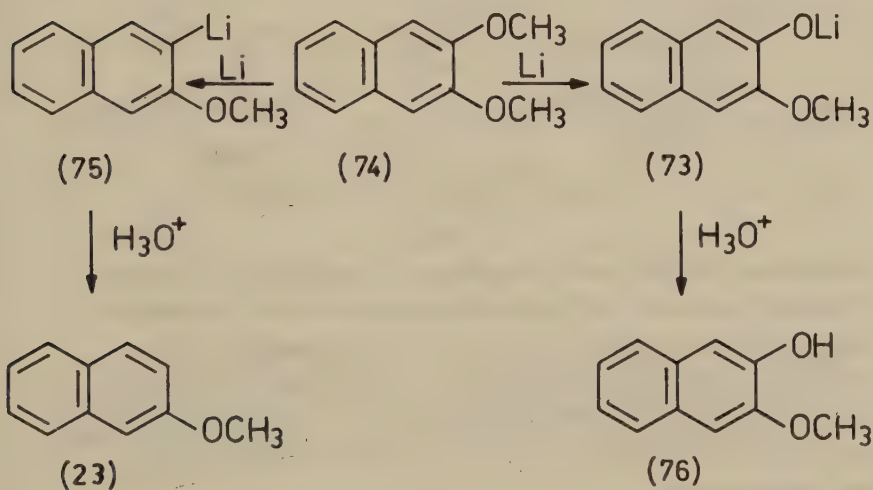
3.4.2. Die Spaltungsreaktion von 2,3-Dimethoxy-naphthalin

Die Spaltungsreaktion wurde wie üblich im Konzentrationsbereich 30 mMol pro 20 ml THF durchgeführt, wobei jetzt allerdings mehr spaltbare Substanz als Lithiummetall eingesetzt wurde, um die Reaktion des Naphthalins (24) zu Reduktionsprodukten zu unterdrücken. Wie die Spaltungsreaktionen anderer Äther verlief auch diese Reaktion exotherm. Im Anschluß an die exotherme Phase wurde noch eine Stunde am Rückfluß gekocht. Dann konnte kein Lithiummetall mehr in der Mischung erkannt werden. Daher wurde die Reaktion durch Hydrolyse abgebrochen.

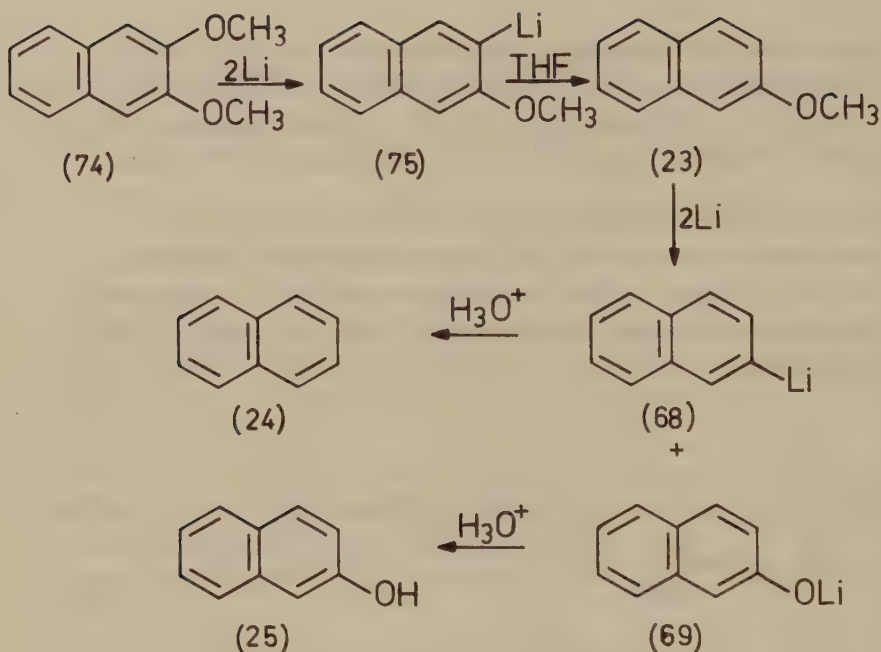
Das Hydrolysat enthielt 2,0 % Naphthalin (24), 0,1 % 1-Äthyl-naphthalin (62), 1,0 % Nerolin (23), 17,4 % Dimethoxy-naphthalin (74), 47,6 % 3-Methoxy-2-naphthol (76), 12,7 % 2-Naphthol (25) und 19,2 % 2,3-Naphthalindiol (77).

Bezieht man die Mengenangaben auf die Gesamtheit der Reaktionsprodukte, dann hatte man 2,4 % Naphthalin (24), 0,1 % 1-Äthyl-naphthalin (62), 1,2 % Nerolin (23), 57,7 % 3-Methoxy-2-naphthol (76), 15,4 % 2-Naphthol (25) und 23,2 % 2.3-Naphthalindiol (77) erhalten.

Schon die Reaktionsprodukte wie auch die Mengenverteilung zeigten, daß in diesem Versuch eine Folge von Spaltungsreaktionen abgelaufen war. Wäre die Spaltung ohne Folgereaktionen geblieben, dann hätte man nach der Hydrolyse nur Nerolin (23) und 3-Methoxy-2-naphthol (76) finden dürfen.

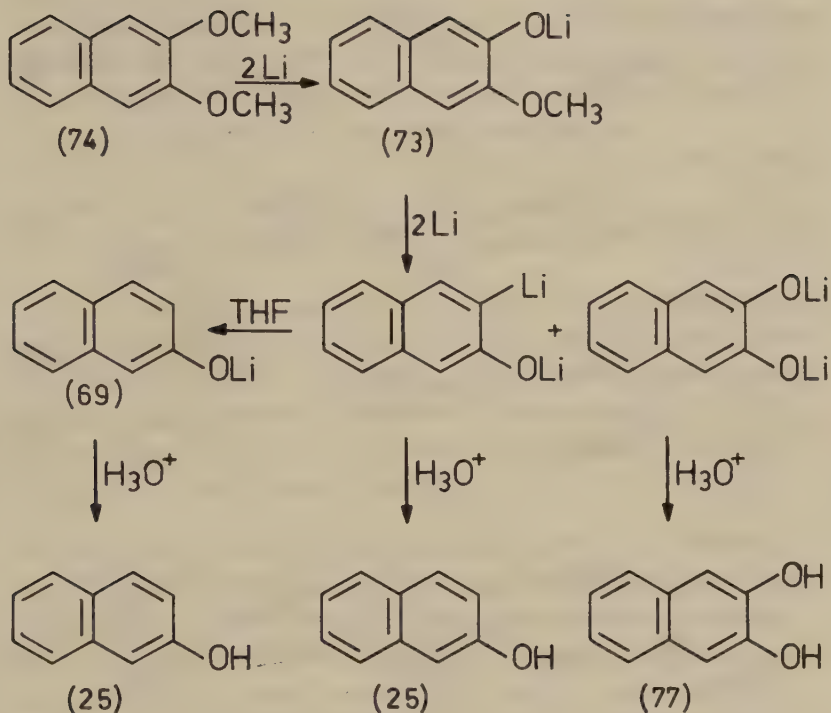


Da jedoch auch Naphthalin (24), 1-Äthyl-naphthalin (62) und 2-Naphthol (25) gefunden wurden, mußte auch noch Nerolin (23) im Verlauf der Reaktion gespalten worden sein.



Eigenartig war nur der große Überschuß an 2-Naphthol (25), der gefunden wurde. Da Nerolin (23) bei der Spaltung nur zu 35 % 2-Naphthol (25) liefert, stellten Naphthalin (24) und 1-Äthyl-naphthalin (62) - zusammen 2,5 % im Reaktionsgemisch - 65 % der Nerolinmenge dar, die gespalten worden war. Man hätte daher nur 1,3 % 2-Naphthol (25) finden dürfen. Es mußten also 14,1 % 2-Naphthol (25) auf anderem Weg entstanden sein.

Angesichts des Auftretens von 2,3-Naphthalindiol (77) unter den Spaltprodukten war es nun naheliegend, das Reaktionsverhalten von 3-Methoxy-2-naphthol (76) zu untersuchen, denn 2,3-Naphthalindiol (77) konnte nur das Spaltprodukt des Lithiumsalzes dieser Verbindung (73) sein.



Wenn Lithium-3-methoxy-2-naphtholat (73) spaltbar war, dann mußte im Rahmen weiterer Alkyl-Sauerstoff-Spaltung 2,3-Naphthalindiol (77) gebildet werden und im Verlauf seiner Aryl-Sauerstoff-Spaltung 2-Naphthol (25).

2-Naphthol (25) konnte daher das Produkt beider Reaktionsrichtungen sein, der Alkyl- und der Aryl-Sauerstoff-Spaltung.

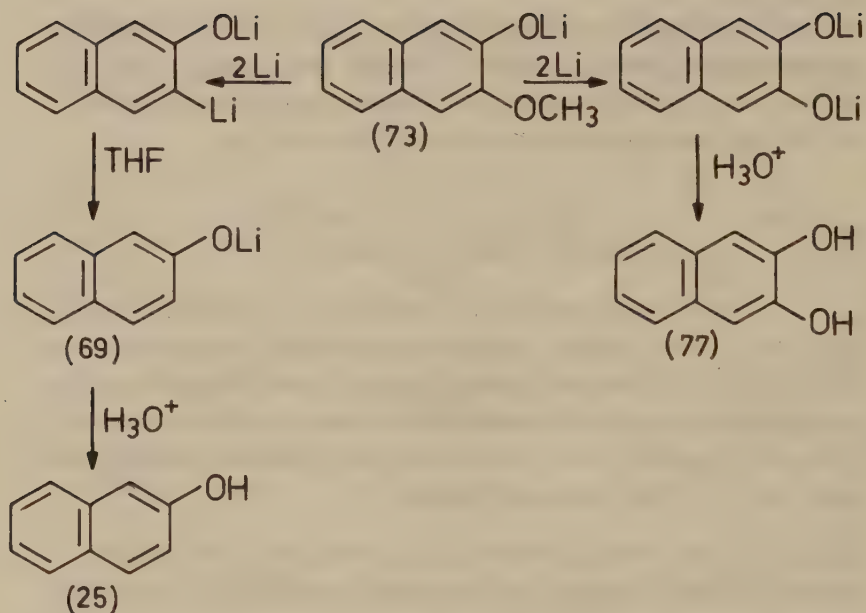
Aus den vorangegangenen Abschätzungen war zu ersehen, daß vermutlich nur ein geringer Anteil der 15,6 % 2-Naphthol (25), nämlich 1,3 % im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung gebildet werden, dagegen mußten 14,1 % das Endprodukt der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung sein.

3.4.2.1. Die Spaltung von 3-Methoxy-2-naphthol

Nach den Ergebnissen der Spaltung von 2.3-Dimethoxy-naphthalin (74) war zu erwarten, daß die Spaltungsreaktion überwiegend unter Lösung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung verlaufen würde. Berechnet man anhand der oben genannten Mengenangaben die Spaltungsraten für das Lithium-3-methoxy-2-naphthol (73), dann erwartet man eine Spaltungsrate von 40 % Aryl- und 60 % Alkyl-Sauerstoff-Spaltung.

Eine Lösung von 30 mMol 3-Methoxy-2-naphthol (76) in 20 ml THF wurde in der Kälte vorsichtig mit 30 mMol n-Butyllithium, gelöst in Hexan, versetzt. Die erhaltene Lithiumsalzlösung wurde anschließend mit 0,5 Äquivalenten Lithiummetall versetzt. Dann erhitzte man das Reaktionsgemisch 1 Stunde zum Rückfluß, wobei die Spaltungsreaktion sofort in Gang kam. Die Reaktion wurde wieder durch Hydrolyse abgebrochen.

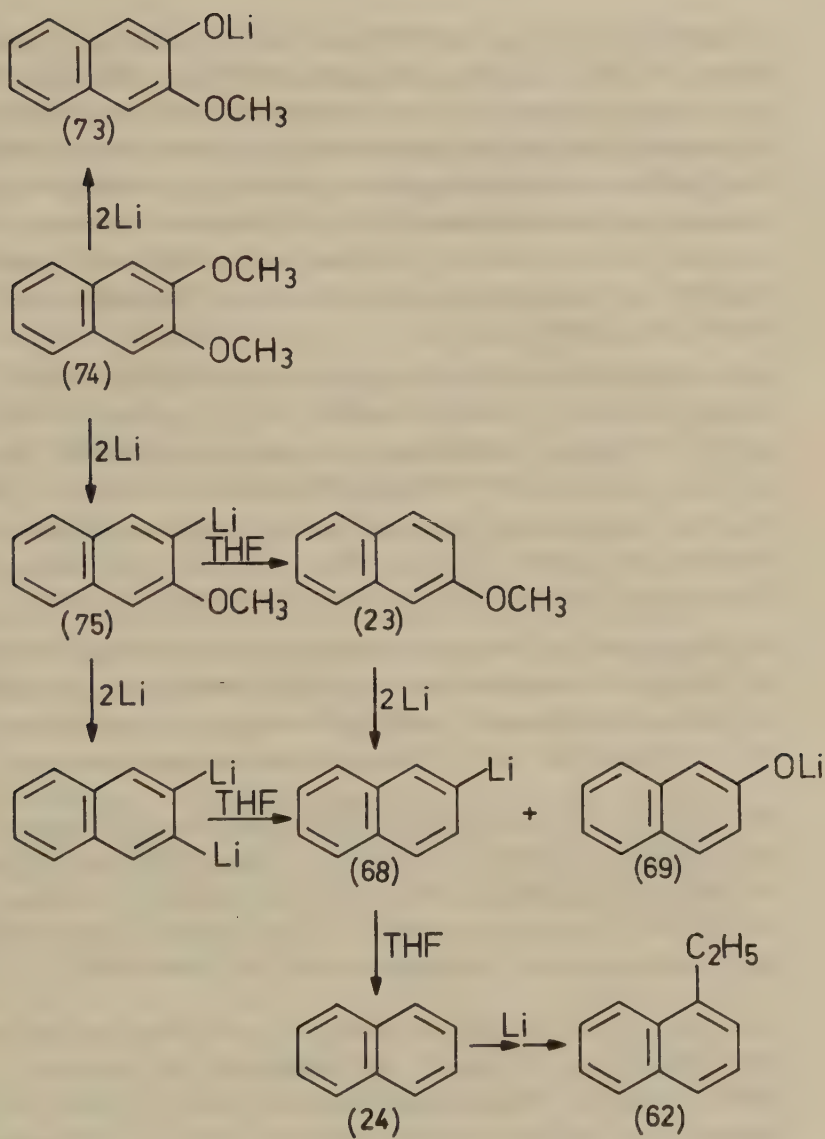
Das Hydrolysat enthielt 36,3 % 2-Naphthol (25), 42,5 % 2.3-Naphthalindiol (77) und 21,5 % 3-Methoxy-2-naphthol (76). Bezogen auf die Reaktionsprodukte waren 46 % 2-Naphthol (25) und 54 % 2.3-Naphthalindiol (77) gebildet worden.



Lithium-3-methoxy-2-naphthol (73) reagiert mit Lithium daher zu 46 % unter Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung und zu 54 % unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung.

3.4.2.1. Reaktionsablauf der Spaltung von 2,3-Dimethoxy-naphthalin

An die primär verlaufende Spaltungsreaktion von 2,3-Dimethoxy-naphthalin (74) schließen sich tatsächlich noch weitere Spaltungsreaktionen an.



Die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung führt zu 3-Methoxy-2-naphthyl-lithium (75), das in einer folgenden Spaltungsreaktion zu Naphthalin (24) und Lithium-2-naphtholat (69) weiterreagieren könnte. Sollte die Spaltungsreaktion dabei über ein Naphthylradikal verlaufen, dann wäre für diese Reaktion angesichts des starken +I-Effekts des benachbarten Carbanions eine starke Begünstigung der Aryl-Sauerstoff-Spaltung zu erwarten. Der im Verlauf einer Spaltungsreaktion entstehende 2-Naphtholanteil mußte also kleiner sein als der, der bei der Reaktion von Nerolin (23) gebildet wird.

Das primär als Reaktionsprodukt entstehende 3-Methoxy-2-naphthyl-lithium (75) kann jedoch unter Zersetzung des Lösungsmittels zu Nerolin (23) weiterreagieren, welches dann in der bekannten Weise durch Lithium zu 2-Naphthyllithium (68) und Lithium-2-naphtholat (69) spaltbar wäre. Aus dem 2-Naphthyllithium (68) würde dann durch THF-Zersetzung Naphthalin (24) gebildet werden, welches mit Lithium weiter zu den Reduktionsprodukten und 1-Äthyl-naphthalin (62) reagieren könnte.

Als Produkte der Aryl-Sauerstoff-Spaltung waren daher nach der Hydrolyse Nerolin (23), Naphthalin (24), 1-Äthyl-naphthalin (62) und 2-Naphthol (25) zu erwarten, wobei allerdings noch unklar war, welcher Anteil der 2-Naphtholmenge der Aryl-Sauerstoff-Spaltung zuzurechnen war.

Bereits früher wurde eine Abschätzung der zu erwartenden 2-Naphtholmenge unter der Annahme vorgenommen, daß alles 2-Naphthol (25) ausschließlich durch Spaltung von Nerolin (23) entstehen würde. Obwohl sich bei dieser Annahme eine maximale Naphtholausbeute errechnen läßt, konnte damit der große 2-Naphtholüberschuß nicht erklärt werden.

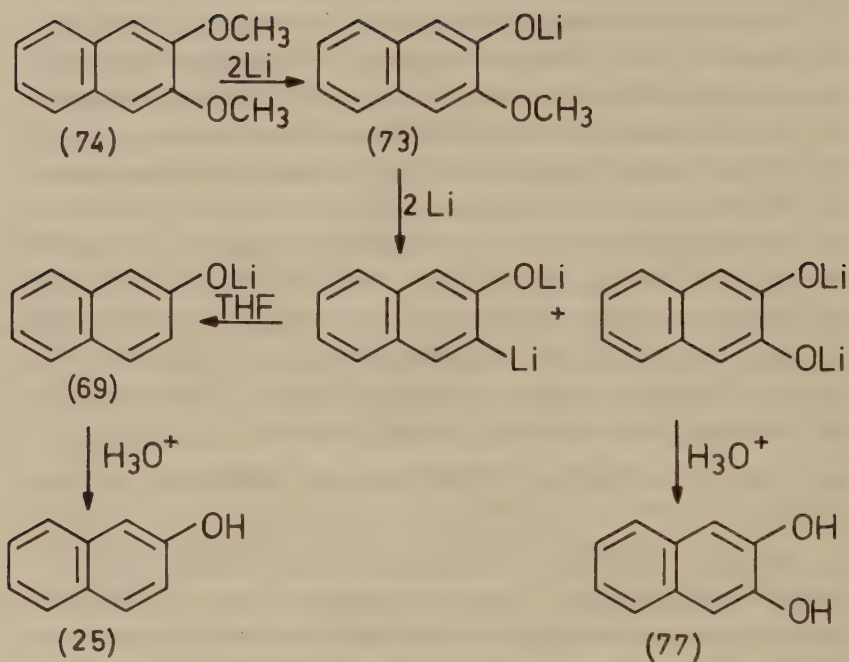
2-Naphthol (25) muß daher überwiegend auf anderen Reaktionswegen gebildet werden. Das Auftreten von 2.3-Naphthalindiol (77) zeigte nun, daß das Produkt der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung, Lithium-3-methoxy-2-naphtholat (73), spaltbar war. Diese Substanz reagierte, wie ein eigener

Spaltungsversuch zeigte, nur zu 2-Naphthol (25) und 2,3-Naphthalindiol (77). Da diese Verbindung bei der Reaktion mit Lithium zu 46 % eine Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung und zu 54 % eine Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung erleidet, könnte aus dieser Spaltungsreaktion die Entstehung der gesamten 2-Naphtholmenge erklärt werden. Weil nun für 3-Methoxy-2-naphthyllithium (75) eine nur sehr langsam verlaufende Reaktion mit dem Lösungsmittel THF zu Nerolin (23) zu erwarten ist, können auf diesem Weg auch keine größeren Mengen Nerolin (23) entstehen. Daher erscheint die Bildung von 2-Naphthol (25) aus Nerolin (23) im Reaktionsverlauf geringfügig zu sein. Die Bildung von 2-Naphthol (25) im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung kann daher vernachlässigt werden. Ohne nennenswerte Fehler kann man die gesamte 2-Naphtholmenge als Produkt der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung betrachten.

Das Gesamtbild der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung stelle sich nun wie folgt dar:

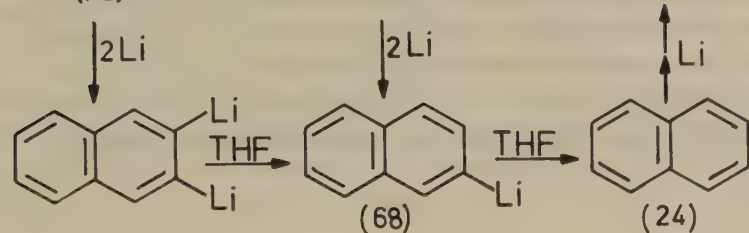
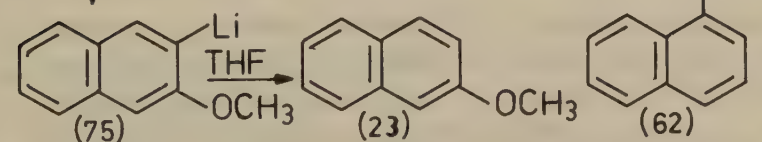
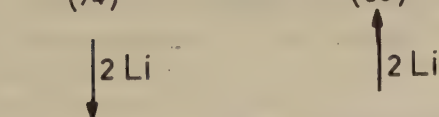
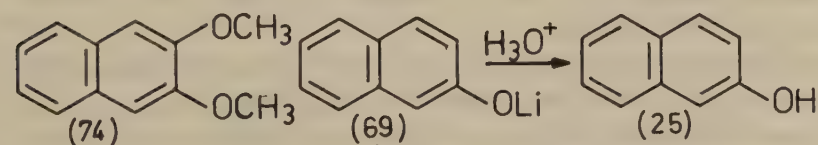
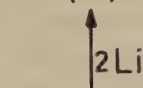
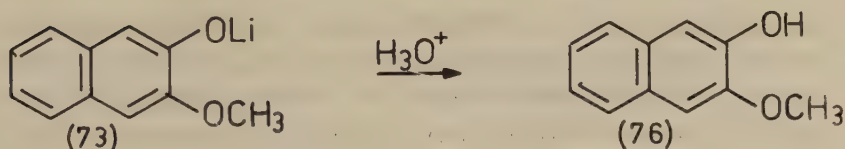
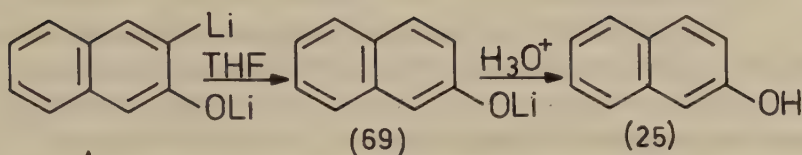
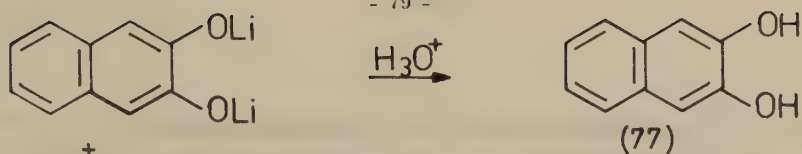
2,3-Dimethoxy-naphthalin (74) reagiert mit Lithium zu Lithium-3-methoxy-2-naphtholat (73). Diese Verbindung wird in einer Folgereaktion durch Lithium ebenfalls gespalten, wobei nach Reaktionsabbruch durch Hydrolyse die Reaktionsprodukte 2-Naphthol (25) und 2,3-Naphthalindiol (77) gebildet werden.

Es werden also im Rahmen der Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung 2,4 % Naphthalin (24), 0,1 % 1-Äthyl-naphthalin (62) und 1,2 % Nerolin (23) gebildet. Durch die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung entstehen letztlich 57,7 % 3-Methoxy-2-naphthol (76), 23,2 % 2,3-Naphthalindiol (77) und 15,4 % 2-Naphthol (25).



Damit verläuft die Spaltungsreaktion von 2,3-Dimethoxy-naphthalin (74) zu 96 % unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung und nur zu 4 % unter Spaltung der Aryl-Sauerstoff - Bindung.

Bei der Zusammenfassung der beiden Reaktionsrichtungen und unter Berücksichtigung aller möglichen Spaltungsreaktionen ergibt sich das folgende Gesamtbild der Reaktion:



3.4.3. Die Spaltungsreaktion von 2.3-Diäthoxy-naphthalin

Auch dieser Versuch wurde im Konzentrationsbereich 30 mMol Äther/20 ml THF durchgeführt, wobei auch hier die zu spaltende Verbindung im Überschuß eingesetzt wurde. Wie alle anderen Spaltungsreaktionen verlief auch diese Reaktion anfangs exotherm. Im Anschluß an die exotherme Reaktionsphase wurde das Gemisch noch eine Stunde am Rückfluß gekocht. Die Reaktion wurde durch Hydrolyse abgebrochen.

Das Hydrolysat enthielt 3,1 % Naphthalin (24), 0,5 % 1-Äthyl-naphthalin (62), 3,9 % 2-Äthoxy-naphthalin (83), 14,3 % 2-Naphthol (25), 13,0 % 3-Äthoxy-2-hydroxy-naphthalin (78), 2,3 % 2.3-Naphthalindiol (77) und 62,9 % 2.3-Diäthoxy-naphthalin (81). Bezogen auf die Gesamtheit der Reaktionsprodukte waren daher 8,3 % Naphthalin (24), 1,3 % 1-Äthyl-naphthalin (62), 10,5 % 2-Äthoxy-naphthalin (83), 35,0 % 3-Äthoxy-2-hydroxy-naphthalin (78), 38,5 % 2-Naphthol (25) und 6,4 % 2.3-Naphthalindiol (77) entstanden.

Nach den Erfahrungen bei der Spaltung von 2.3-Dimethoxy-naphthalin (74) wurde auch hier wieder das Auftreten von Folgereaktionen erwartet. Diese waren aufgetreten, wie die Anwesenheit von Naphthalin (24), 1-Äthyl-naphthalin (62) einerseits und von 2-Naphthol (25), 2.3-Naphthalindiol (77) andererseits bewiesen.

Im Gegensatz zur Spaltung von 2.3-Dimethoxy-naphthalin (74) stand hier jedoch von vornherein fest, daß die Bildung von 2-Naphthol (25) praktisch nur über den Reaktionsweg der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung erfolgen konnte, da 2-Äthoxy-naphthalin (83) nahezu quantitativ eine Aufspaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung erfährt. Die Gegenwart von 2.3-Naphthalindiol (77) zeigte außerdem, daß auch hier wieder das primäre Produkt der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung in einer Folgereaktion mit Lithium nochmals gespalten worden war. Schon eine oberflächliche Betrachtung der

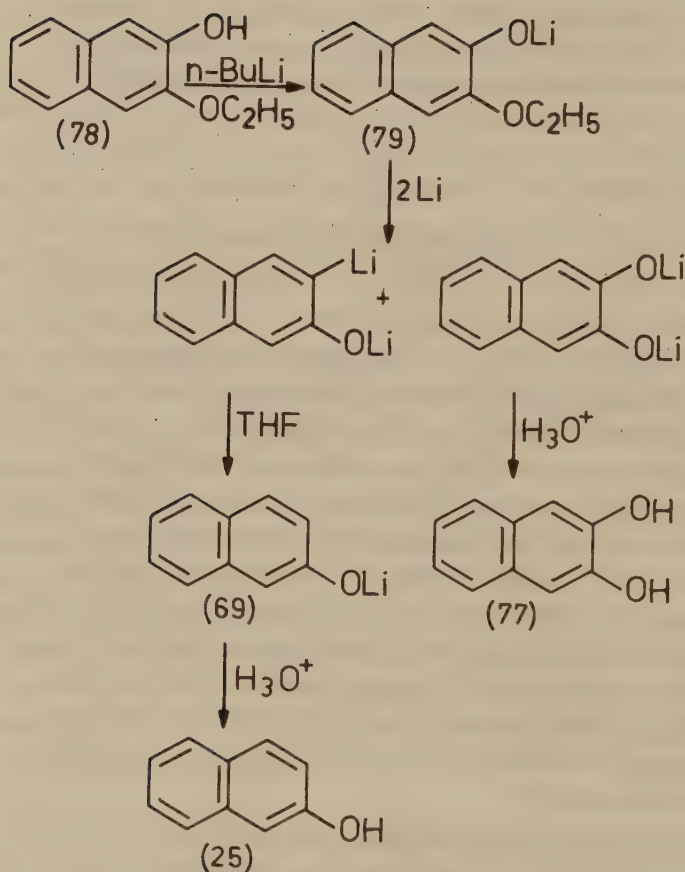
Konzentrationsverteilung der Reaktionsprodukte zeigte weiter, daß die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung hier in größerem Umfang als bei der Spaltung von 2.3-Dimethoxy-naphthalin (74) stattgefunden hatte.

3.4.3.1. Die Spaltung von Lithium-3-äthoxy-2-naphtholat

Berechnet man die Spaltungsraten der Reaktion von 2.3-Diäthoxy-naphthalin (81) analog zu denen von 2.3-Dimethoxy-naphthalin (74), dann findet man, daß im Verlauf der Reaktion 20,1 % der Aryl-Sauerstoff-Bindung und 79,9 % der Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten worden sind. Offenbar wird auch hier beim Übergang von Methyl- zu Äthyläthern die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung zurückgedrängt. Auch bei der Spaltung des Zwischenprodukts Lithium-3-äthoxy-2-naphtholat (79) schien in stärkerem Ausmaß die Aryl-Sauerstoff-Bindung gespalten zu werden. Berechnet man anhand der gemessenen Konzentrationen von 2-Naphthol (25) und 2.3-Naphthalindiol (77) die Spaltungsraten, dann scheint die Aryl-Sauerstoff-Spaltung zu 85,7 % und die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung nur zu 14,3 % erfolgt zu sein. Beim Übergang vom Methyl- zum Äthyläther hätte sich danach der Umfang der Aryl-Sauerstoff-Spaltung nahezu verdoppelt! Dieser unerwartet hohe Effekt machte es nötig, das Reaktionsverhalten von Lithium-3-äthoxy-2-naphtholat (79) in einem eigenen Versuch zu überprüfen.

Dazu wurden 30 mMol 3-Äthoxy-2-hydroxy-naphthalin (78) in 20 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge Butyllithiumlösung in n-Hexan in das Lithiumsalz (79) überführt. Anschließend wurde Lithiummetall zugegeben und dieses Reaktionsgemisch 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Danach brach man die Reaktion durch Hydrolyse ab.

Das Hydrolysat enthielt 48,1 % 2-Naphthol (25), 29,3 % 3-Äthoxy-2-hydroxy-naphthalin (78) und 22,6 % 2.3-Naphthalindiol (77). Bezogen auf die Gesamtheit der erhaltenen Reaktionsprodukte hatte man 68 % 2-Naphthol (25) und 32 % 2.3-Naphthalindiol (77) erhalten.



Im Verlauf der Reaktion wurde daher zu 68,0 % die Aryl-Sauerstoff-Bindung und zu 32,0 % die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten. Damit hat auch hier beim Übergang von Methyl- zu Äthyläthern die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung abgenommen.

Es muß an dieser Stelle erwähnt werden, daß die Aryl-Sauerstoff-Bindung der Lithiumnaphtholate nicht mehr durch Lithium spaltbar ist. Bei dem Versuch, aus Lithium-2-naphtholat (69) durch Umsetzung mit Lithiummetall unter den Bedingungen der Spaltungsreaktion 2-Naphthyllithium (63) zu erhalten, gewann man unverändertes 2-Naphthol (25) zurück.

3. 4. 3. 2. Diskussion des Reaktionsablaufs

Die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung führt zunächst zu 3-Äthoxy-2-naphthyllithium (82), das einerseits einer weiteren Spaltungsreaktion durch Lithium zugänglich sein könnte, andererseits unter Zersetzung des Lösungsmittels auch 2-Äthoxy-naphthalin (83) liefern kann, welches ebenfalls durch Lithium spaltbar ist. Da aus der Spaltung von 3-Äthoxy-2-naphthyllithium (82) noch weniger 2-Naphthol (25) zu erwarten ist, wie aus der Spaltungsreaktion von 2-Äthoxynaphthalin (83), sind die hier gebildeten 2-Naphtholanteile ebenfalls vernachlässigbar klein. Selbst bei der Annahme, daß alles 2-Naphthol (25) durch Spaltung von 2-Äthoxy-naphthalin (83) entstehen würde, könnten nur 0,1 % 2-Naphthol (25) auf diese Weise gebildet worden sein.

Die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung liefert wie im Fall des 2,3-Dimethoxy-naphthalins (74) primär das Lithiumsalz des Halbäthers (79), welches dann mit Lithium weiterreagiert, so daß man nach der Hydrolyse 2-Naphthol (25) und 2,3-Naphthalindiol (77) erhält.

Die Summe der prozentualen Anteile von 2-Äthoxy-naphthalin (83), Naphthalin (24) und 1-Äthyl-naphthalin (62) repräsentieren die Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate, die restlichen Produkte den Anteil der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung. Daraus errechnet sich eine Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate von 20 % und ein Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsanteil von 80 %.

Abweichend von den Ergebnissen der Spaltung von 2,3-Dimethoxy-naph-

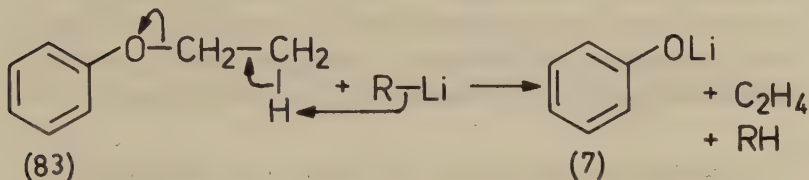
thalin (74) kann hier jedoch das Reaktionsverhalten des Lithiumsalzes des Halbäthers (79) nicht die gesamte Menge des entstehenden 2-Naphthols (25) erklären. Da statt der erwarteten 86 % Aryl-Sauerstoff-Spaltung nur 68 % auftreten, kann nur ein Teil des 2-Naphthols (25) aus dieser Folgereaktion stammen.

Man kann nun anhand des Spaltungsergebnisses von Lithium-3-äthoxy-2-naphtholat (79) diejenige Menge Halbäther (79) berechnen, die in einer Folgereaktion mit Lithium nochmals gespalten wurde. Wie bekannt ist, wird das Lithiumsalz des Halbäthers (79) zu 32 % unter Lösung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten, wobei das Lithiumsalz von 2.3-Naphthalindiol entsteht. Die restlichen 68 % reagieren im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung zu Lithium-2-naphtholat (69).

Im Rahmen der Spaltung von 2.3-Diäthoxy-naphthalin (81) führt nun die Reaktion zu 6,4 % 2.3-Naphthalindiol (77), die nur aus der Folgereaktion von Lithium-3-äthoxy-2-naphtholat (79) mit Lithium hervorgegangen sein können. Als Produkt der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung des Halbäthers (79) repräsentieren sie damit 32 % des Anteils dieser Verbindung, der mit Lithium weiterreagiert hat. Die Gesamtmenge am gespaltenen Halbäther (79) errechnet sich daraus zu 20 %, wobei dann im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung von Lithium-3-äthoxy-2-naphtholat (79) letztlich 13,6 % 2-Naphthol (25) entstanden sein müssen.

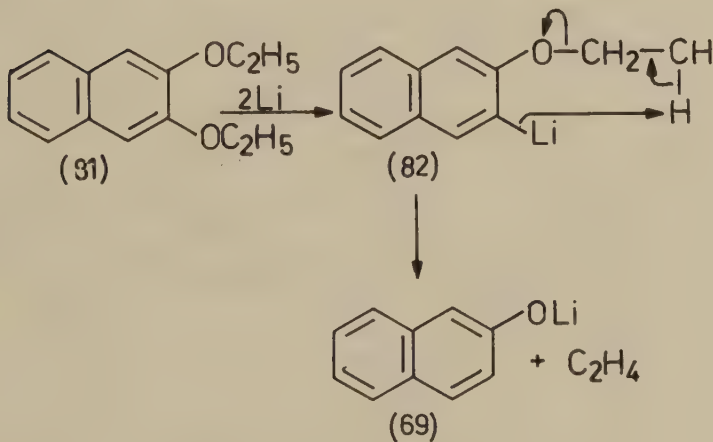
Da nun nicht mehr 38,5 %, sondern nur noch 13,6 % 2-Naphthol (25) der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung zuzurechnen sind, könnte sich das Verhältnis der Alkyl- und Aryl-Sauerstoff-Spaltung erheblich verschieben. Es werden damit 24,9 % der 38,5 % 2-Naphthol (25) auf bisher nicht bekannten Reaktionswegen gebildet. Es bietet sich an, die Entstehung von 2-Naphthol (25) aus der Reaktion von 2-Äthoxy-naphthalin (83) mit metallorganischen Verbindungen wie z. B. 2-Naphthyllithium (68) zu vermuten, zumal ja Äthyl-aryl-äther mit alkalimetallorganischen Reagenzien zu

Phenolen reagieren ^{61, 62)}. Es erfolgt hierbei der Angriff der metallorganischen Verbindung an der Alkylgruppe des Äthyl-aryl-äthers, z. B.



Aus dieser Reaktion stammendes 2-Naphthol (25) mußte im Rahmen dieser Betrachtungen unberücksichtigt bleiben.

In neuerer Zeit wird allerdings ein Reaktionstyp diskutiert, bei dem aus einem ortho-Metallierungsprodukt durch intramolekulare β -Eliminierung Lithiumphenolat (7) und Äthylen gebildet werden ⁶²⁾. Sollte dieser Reaktionsweg beschriftet werden, dann wäre der fragliche 2-Naphtholanteil der Aryl-Sauerstoff-Spaltung zuzuordnen:



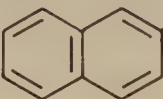
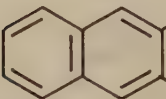
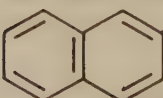
Allerdings ist dieser Reaktionsweg bisher nicht bewiesen worden. Da außerdem die intermolekulare β -Eliminierung offenbar noch als Konkurrenzreaktion auftreten kann ⁶²⁾, scheint es vorläufig angebracht, den fraglichen 2-Naphtholanteil bei der Berechnung der Spaltungsrate nicht zu berücksichtigen. Es ergibt sich dann eine Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung zu 73 % und der Aryl-Sauerstoff-Bindung zu 27 %.

Im Verlauf der Spaltungsreaktion sind folgende Reaktionen denkbar:

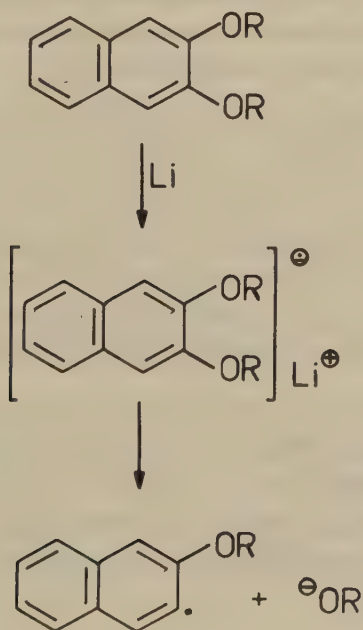
3.4.4. Zusammenfassung

Sieht man von dem abweichenden Reaktionsverhalten des Äthylrestes gegenüber metallorganischen Reagenzien ab, dann zeigen die gespaltenen Dialkoxy-naphthaline weitgehend analoges Verhalten. In beiden Fällen treten Folgereaktionen auf, bei denen sogar die Lithiumsalze der Halbäther nochmals gespalten werden. Auffallend ist auch in beiden Fällen der hohe Anteil der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung.

Besonders deutlich wird der Effekt, wenn man das Reaktionsverhalten der unsubstituierten Grundkörper, der Halbäther und der 2,3-Dialkoxy-naphthaline vergleicht.

	Spaltungsrichtung	
	Alkyl-O	Aryl-O
	40%	60%
	54%	46%
	96%	4%
	2%	98%
	32%	68%
	73%	27%

Die beiden aufgeführten Reihen zeigen die gleiche Tendenz. Da das Sauerstoffatom des Phenolatanions einen, wenn auch schwachen -I-Effekt ausübt⁶³⁾, wird offensichtlich mit wachsendem -I-Effekt der Nachbargruppen die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung gehemmt. Da durch den -I-Effekt der Nachbargruppen die Stabilität und Bildungstendenz der Arylanionen (16) gesteigert werden, bedeutet dies, daß mit zunehmender Stabilisierung und Bildungstendenz von Arylanionen (16) die Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate sinkt. In gleichem Maß, in dem die Entstehung von Arylanionen (16) gefördert wird, wird jedoch die Bildung von Arylradikalen (19) behindert. Das Reaktionsverhalten der oben angeführten Reihen läßt sich daher nur dann verstehen, wenn man den Verlauf der Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung über Arylradikale (19) annimmt. Damit muß natürlich die Spaltungsreaktion wieder aus dem Ladungszustand des Radikalanions (11) ablaufen.



3.5. Vergleichende Betrachtung und Zusammenfassung

In der gesamten Versuchsreihe konnten keine Hinweise auf den Ablauf der Spaltungsreaktion über ein Ätherdianion (12) gefunden werden, obwohl im Verlauf der Reaktion das Dianion des Naphthalins auftritt, da in vielen Fällen 1-Äthyl-naphthalin (66) nachgewiesen werden konnte. 1-Äthyl-naphthalin (66) und damit auch das Dianion des Naphthalins entstehen jedoch in einer Folgereaktion aus dem während der Spaltungsreaktion gebildeten Naphthalin (3). Als Beweis dafür mag die Tatsache dienen, daß 1-Äthyl-naphthalin (66) nur dann auftritt, wenn Naphthalin (3) gegenwärtig ist. Bei Spaltungsreaktionen, in deren Verlauf kein Naphthalin (3) entsteht, z. B. bei Spaltungen der Halbäther, wird auch kein 1-Äthyl-naphthalin (66) nachgewiesen.

Die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung verläuft nicht nach einem einheitlichen Mechanismus. Nach den vorliegenden Ergebnissen werden die beiden möglichen Reaktionswege über das Alkylanion oder Alkylradikal je nach der Struktur des Alkylrestes beschriftet.

Die Ergebnisse der Spaltungsversuche können nur dann sinnvoll gedeutet werden, wenn man die Abspaltung der Methylgruppe als Anion, die Abspaltung der Isopropyl- und tert-Butylgruppe als Radikal annimmt. Welcher Reaktionsweg bei der Abspaltung einer Äthylgruppe durchlaufen wird, ist nicht sicher. Bekannt ist nur, daß auch die Äthyläther der Naphthalinreihe über das Radikalanion (11) gespalten werden. Die Behinderung der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung läßt zwei Deutungen zu.

Möglich wäre die Abspaltung des Äthylrestes als Anion. Da das Äthylanion sehr viel instabiler als das Methylanion ist, wäre damit die Behinderung der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung durch den Äthylrest einleuchtend. Diese Ansicht vertreten K. Brown und D. R. Burnham¹²⁾, die große Stabilitätsunterschiede zwischen den Radikalanionen von Anisol und Phenetol

feststellten. Sie erklärten die größere Stabilität des Radikalanions von Phenetol damit, daß der Zerfall des Radikalanions in Äthylanion und Phenoxylradikal energetisch ungünstiger ist als der Zerfall des Anisoleradikalanions in das Methylanion und Phenoxylradikal.

Es ist andererseits auch vorstellbar, daß schon Äthyläther in ein Phenolat-anion und ein Äthylradikal zerfällt, da Äthylradikale eine größere Bildungstendenz als Methylradikale besitzen. Angesichts der relativ kleinen Bildungstendenz und verhältnismäßig geringen Stabilisierung dieses Radikals würde dann die Aryl-Sauerstoff-Spaltung bevorzugt ablaufen. Das System würde jedoch den Reaktionsweg über die energiereichen Äthylanionen vermeiden.

Es müßten dann Naphtholatanionen und Äthylradikale gebildet werden. H. Normant^{8, 64)}, der Ätherspaltungen grundsätzlich über den Dianion-mechanismus formuliert, erhielt ein Ergebnis, das auf diese Weise zu erklären wäre. Er spaltete 2-Methoxy- (32) und 2-Äthoxy-naphthalin (76) in HMPT mit Kalium und erhielt beim Äthyläther eine höhere Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsrate als beim Methyläther. Diese Zunahme der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung ist nicht zu verstehen, wenn man von der Abspaltung eines Methyl- und Äthylanions ausgeht und die Stabilitätsunterschiede zwischen den beiden Anionen berücksichtigt. Bei der Formulierung der Ätherspaltung über das Radikalanion (11) und Annahme der Abspaltung eines Äthylradikals wäre jedoch eine Erklärung möglich. Unter diesen Umständen würden ein Naphtholatanion und Äthylradikal entstehen. Da HMPT mit Phenolaten stabile Komplexe liefert⁶⁵⁾, würde über diese Reaktion die Tendenz zur Alkyl-Sauerstoff-Spaltung erhöht oder diese Reaktionsrichtung energetisch begünstigt.

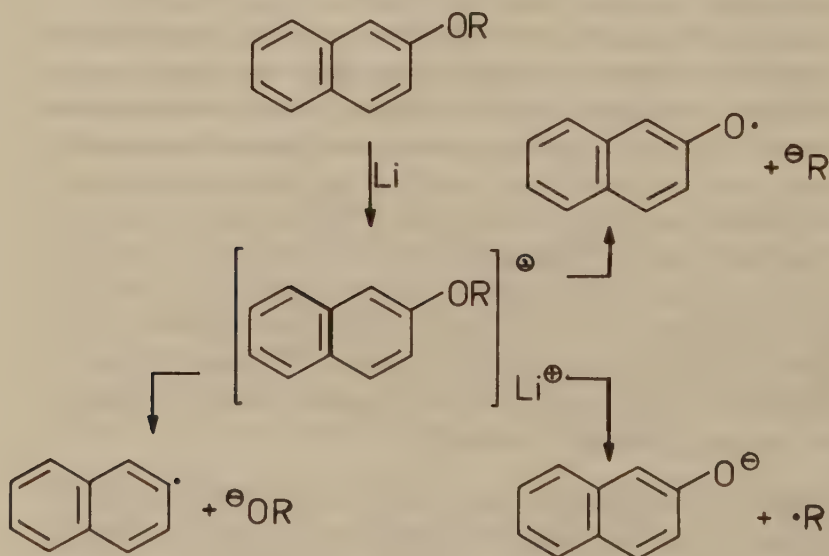
Die bisher durchgeführten Versuche ermöglichen allerdings keine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen. Sollte ein Alkylrest, ähnlich der Äthylgruppe, als Radikal abgespalten werden, dann wäre durch Spaltung des 5-Hexenyläthers die Möglichkeit gegeben, eine derartige Radikal-zwischenstufe nachzuweisen, da 5-Hexenylradikale (86) in Cyclopentyl-

methylradikale (87) umlagern ⁶⁶⁾.

Für einen derartigen 5-Hexenyl-2-naphthyl-äther wäre jedoch eine ähnlich ungünstige Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsrate wie für 2-Äthoxy-naphthalin (76) zu erwarten: etwa 1 %. Ein derartiger Spaltungsversuch wurde daher bei den Phenyläthern vorgesehen, wo hohe Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsraten erwartet wurden.

Der Mechanismus der Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung kann dagegen als aufgeklärt betrachtet werden. Das Radikalanion (11) fragmentiert in Arylradikal (19) und Alkoholatanion (17).

Damit werden bei der Spaltung von Naphtholäthern die folgenden Reaktionswege durchlaufen:



4. Die Reaktionsweise der Alkyl-phenyl-äther mit elementarem Lithium in THF

4. 1. Allgemeines

Nachdem die Spaltungsreaktionen der Alkyl-naphthyl-äther trotz der großen Elektronenaffinität des aromatischen Kerns alle über das Radikalanion (11) verlaufen waren, konnte für die Spaltungsreaktionen der Alkyl-phenyl-äther angesichts der wesentlich geringeren Elektronenaffinität des Phenylrests kein Verlauf über das Dianion (12) mehr erwartet werden.

Ziel der jetzt noch vorgenommenen Untersuchungen war es festzustellen, in welchem Umfang sich Naphthyl- und Phenyläther in ihrem Verhalten gleichen.

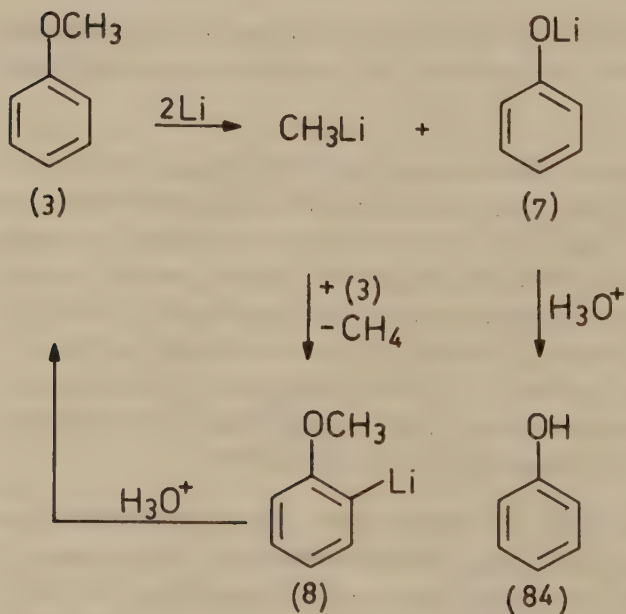
Da die Variation der Bildungstendenz von Alkylradikalen (15) im Naphthalinbereich zu einer Änderung des Reaktionsweges geführt hatte, mußte dies auch für Phenyläther erwartet werden, falls Naphthyl- und Phenyläther auf gleichen Reaktionswegen gespalten werden. Bei der Variation der Alkylreste in Alkyl-phenyl-äthern von primär nach sekundär sollte man dann die gleiche Tendenzwende wie bei der Variation der Alkyl-naphthyl-äther erwarten. Bei analogem Verhalten der beiden Stoffgruppen wäre dann außerdem der Weg der Spaltungsreaktion von Alkyl-phenyl-äthern über das Radikalanion (11) bewiesen worden.

Darüber hinaus würde sich die Möglichkeit ergeben, Rückschlüsse auf den Ablauf der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung bei Alkyl-naphthyl-äthern aus dem Reaktionsverhalten der Alkyl-phenyl-äther zu ziehen.

Es war ja bis jetzt noch nicht bekannt, ob die Alkylgruppe der Äthyl-naphthyl-äther noch als Anion oder bereits als Radikal abgespalten wird. Angesichts der geringen Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsrate der Äthyl-naph-

thyl-äther waren weitere Untersuchungen zu dieser Fragestellung bei den Naphthyl-äthern unterlassen worden. Diese sollten nun bei den Alkyl-phenyl-äthern, die erfahrungsgemäß eine starke Tendenz zur Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung zeigen, vorgenommen werden.

Ein von den Alkyl-naphthyl-äthern abweichendes Verhalten konnte man allerdings für den Mechanismus der Aryl-Sauerstoff-Spaltung erwarten, da Alkyl-phenyl-äther eine hohe Tendenz zur Ausbildung von Aryl-anionen (16) zeigen. Hier schien ein Wechsel im Reaktionsmechanismus möglich.



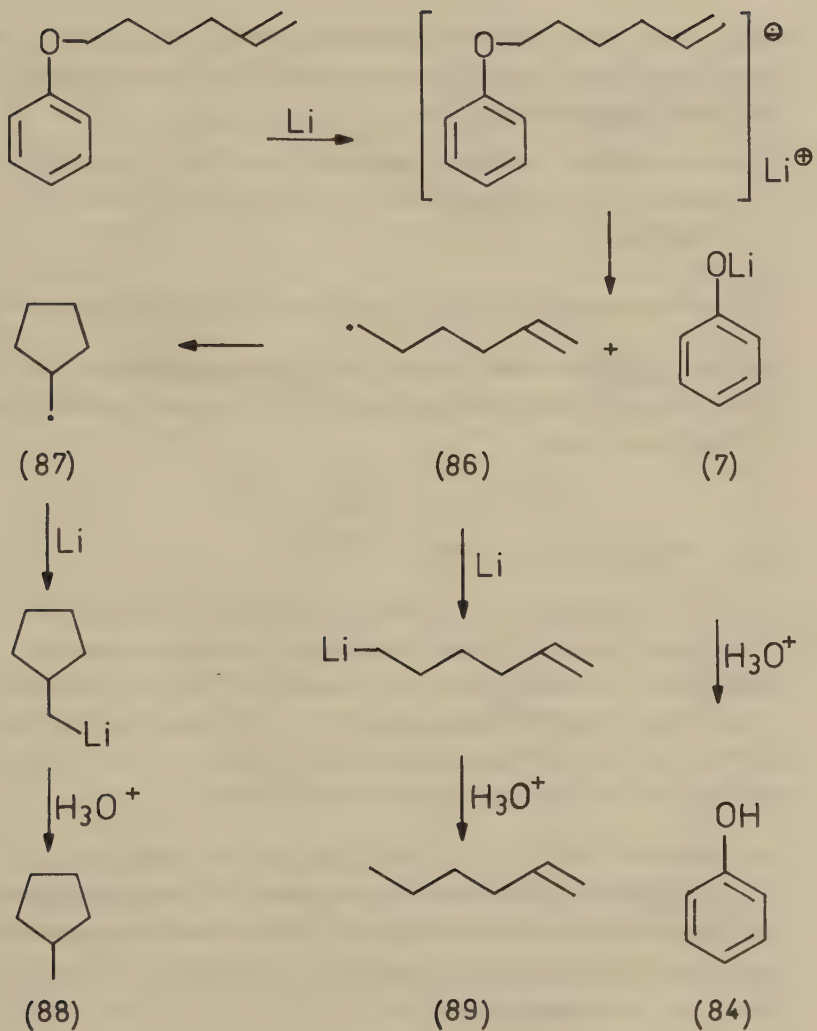
So reagiert z.B. Anisol (3) mit dem bei der Spaltungsreaktion entstehenden Methyllithium nahezu quantitativ zu 2-Methoxy-phenyllithium (8) ¹⁴⁾, das im weiteren Verlauf nur sehr langsam weiterreagieren kann. Daher findet man selbst bei vollständigem Umsatz des Anisols (3) nach dem Abbruch der Reaktion durch Hydrolyse beinahe die Hälfte des eingesetzten Anisols (3) wieder, wobei es als Zersetzungsprodukt des 2-Methoxy-phenyllithiums (8) auftritt.

Die Spaltungsreaktionen der Alkyl-naphthyl-äther liefern dagegen keinerlei Metallierungsprodukte. Angesichts dieser Unterschiede in der Bildungstendenz der ortho-Alkoxy-aryllithiumverbindungen schien ein abweichendes Verhalten der Alkyl-phenyl-äther gegenüber den Alkyl-naphthyl-äthern möglich. Daher sollten die Einflüsse anionenstabilisierender und anionendestabilisierender Substituenten in Phenyl-alkyl-äthern untersucht werden.

4. 2. Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus der Alkyl-Sauerstoff - Spaltung

4. 2. 1. Allgemeines

Nach dem gleichen Prinzip wie bei den Monoalkyl-naphthyl-äthern sollte nun bei Alkyl-phenyl-äthern durch Variation der Alkylgruppe der Reaktionsverlauf beeinflusst werden. Sollte die Spaltung der Alkyl-phenyl-äther ebenfalls aus der Stufe des Radikalanions (11) heraus erfolgen, dann wäre für sie ein ähnliches Verhalten wie bei den Alkyl-naphthyl-äthern zu erwarten gewesen. In diesem Fall wäre es möglich geworden, die Ergebnisse der Alkyl-phenyl-äther auch auf die Alkyl-naphthyl-äther zu übertragen, d.h. die Abspaltung der Alkylgruppen, auch des Äthylrestes, müßte in beiden Substanzklassen nach dem gleichen Mechanismus erfolgen. Es sollte dann untersucht werden, ob die Äthylgruppe



Daher würde die Abwesenheit von Methylcyclopentan (88) unter den Reaktionsprodukten keine eindeutige Aussage liefern. Die Umlagerungsreaktion könnte ausgeblieben sein, weil

1. die entstandenen 5-Hexenylradikale (86) sehr viel schneller mit Lithium als durch Umlagerung in Cyclopentylmethylradikale (87) reagieren,
oder
2. nur 5-Hexenylanionen bei der Spaltungsreaktion abgespalten werden.

Erst nach der Durchführung der gesamten Versuchsreihe konnte daher festgestellt werden, ob der Spaltungsversuch eines 5-Hexenyl-naphthyl-äthers nötig und sinnvoll war.

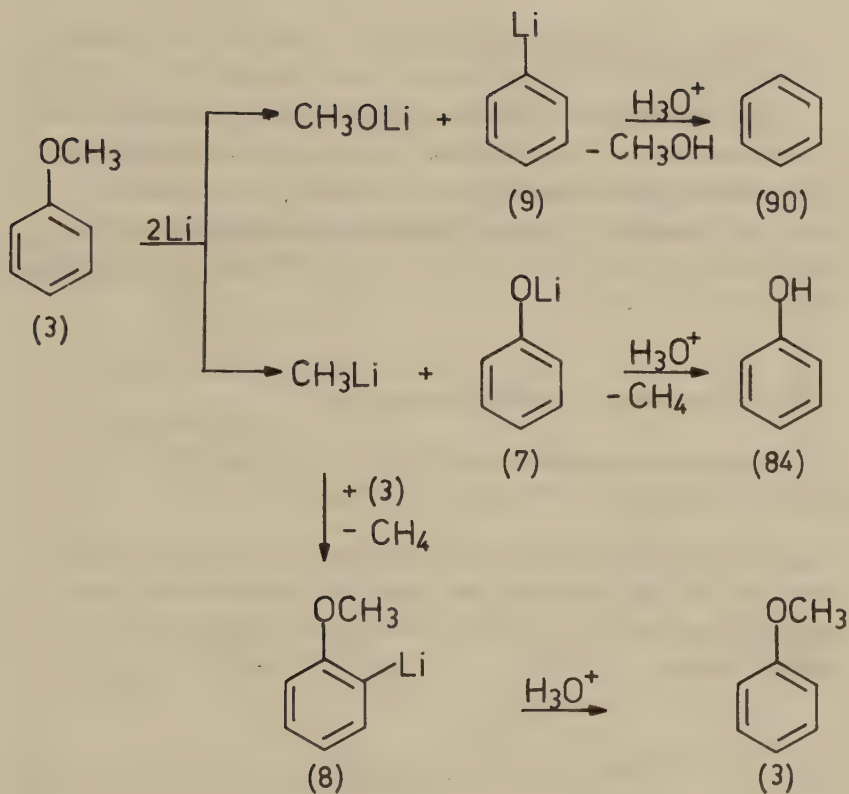
4.2.2. Die Spaltung von Anisol

30 mMol Anisol (3) wurden in 20 ml THF gelöst und mit Lithiumpulver versetzt. Die Metallmenge war wie bei allen folgenden Versuchen so bemessen worden, daß der spaltbare Äther im Überschuß vorhanden war. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren am Rückfluß gekocht, wobei die Spaltungsreaktion rasch in Gang kam. Nach 2 Stunden wurde die Reaktion durch Hydrolyse abgebrochen.

Das Hydrolysat enthielt 5,8 % Benzol (90), 68,4 % Anisol (3) und 25,8 % Phenol (84). Bezogen auf die Gesamtheit der Reaktionsprodukte hatte man damit 18,4 % Benzol (90) und 81,6 % Phenol (84) erhalten.

Benzol (90) und Phenol (84) entstehen bei der Hydrolyse aus Phenyllithium (9) und Lithiumphenolat (7).

Das in einer Folgereaktion von überschüssigem Anisol (3) mit Methyl-lithium entstehende 2-Methoxy-phenyllithium (8) wird bei der Hydrolyse wieder in Anisol (3) überführt.



Die Benzolmenge repräsentiert den Anteil der Aryl-Sauerstoff-Spaltung und die Phenolmenge den Anteil der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung am Reaktionsablauf. Es sind damit zu 18,4 % die Aryl-Sauerstoff-Bindung und zu 81,6 % die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten worden.

4. 2. 3. Die Spaltung von Phenetol

Das Hydrolysat der Spaltungsreaktion enthielt 7,3 % Benzol (90), 82 % Phenetol (80) und 10,7 % Phenol (84). Bezogen auf die Gesamtheit der Reaktionsprodukte waren daher 59,4 % Phenol (84) und 40,6 % Benzol (90) enthalten. Im Verlauf der Reaktion war damit zu 59,4 % die Alkyl-Sauerstoff- und zu 40,6 % die Aryl-Sauerstoff-Bindung gespalten worden.

4. 2. 4. Die Spaltung von Isopropyl-phenyl-äther

Als Reaktionsprodukte erhielt man 2,0 % Benzol (90), 87,7 % Isopropyl-phenyl-äther (103) und 10,3 % Phenol (84).

Bezogen auf die Gesamtheit der Reaktionsprodukte waren folglich 16,3 % Benzol (90) und 83,7 % Phenol (84) entstanden. Damit war die Alkyl-Sauerstoff-Bindung zu 83,7 % und die Aryl-Sauerstoff-Bindung zu 16,3 % gespalten worden.

4. 2. 5. Die Spaltung von Phenyl-tert-butyl-äther

Das hydrolysierte Reaktionsgemisch enthielt 0,4 % Benzol (90), 67,1 % Phenyl-tert-butyl-äther und 32,5 % Phenol (84). Bezogen auf die Reaktionsprodukte hatte man 1,2 % Benzol (90) und 98,8 % Phenol (84) erhalten. Damit war die Alkyl-Sauerstoff-Bindung zu 98,8 % und die Aryl-Sauerstoff-Bindung zu 1,2 % gespalten worden.

4. 2. 6. Die Spaltung von 5-Hexenyl-phenyl-äther

Das Hydrolysat der Spaltungsreaktion enthielt nur Spuren von 1-Hexen (89), 5,8 % Methylcyclopentan (88), 3,9 % Benzol (90),

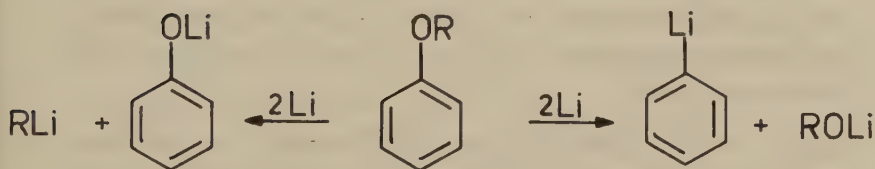
9,5 % Phenol (84) und 80,8 % 5-Hexenyl-phenyl-äther (85). Bezogen auf die Gesamtheit der gemessenen Reaktionsprodukte hatte man daher 30,2 % Methylcyclopentan (88), 20,3 % Benzol (90) und 49,5 % Phenol (84) erhalten.

Das Verhältnis Methylcyclopentan (88) : 1-Hexen (89) betrug etwa 100.

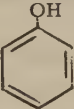
Die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung war zu 71 % und die Aryl-Sauerstoff-Spaltung zu 29 % erfolgt.

4. 2. 7. Diskussion der Ergebnisse

Für die Reaktion



wurden nach der Hydrolyse folgende Werte erhalten:

R		
CH ₃	81,6	18,4
C ₂ H ₅ -	59,4	40,6
(CH ₃) ₂ CH-	83,7	16,3
(CH ₃) ₃ C-	98,8	1,2

Die Alkyl-phenyl-äther zeigen somit ein sehr ähnliches Verhalten wie die Alkyl-naphthyl-äther. Es tritt auch hier beim Übergang vom Äthyl- zum Isopropylrest eine Tendenzwende auf. Daher muß die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung bei Alkyl-phenyl-äthern in Abhängigkeit vom Alkylrest ebenfalls über zwei verschiedene Mechanismen verlaufen. Der Methylrest muß dabei als Anion und die Isopropyl- und tert-Butylgruppe als Radikal abgespalten werden. Durch diese Versuche wurde außerdem bewiesen, daß die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung auch hier über das Radikalanion (11) verläuft und offensichtlich in beiden Systemen dem gleichen Mechanismus folgt.

Unklar war in beiden Fällen jetzt nur noch, wie die Abspaltung der Alkylgruppe erfolgt. Angesichts der gefundenen Parallelen zwischen den beiden Substanzgruppen wurde nun darauf verzichtet, die 5-Hexenyl-aryl-äther beider Systeme darzustellen und zu spalten, da das Spaltungsergebnis des 5-Hexenyl-phenyl-äthers (85) auch auf das Naphthalinsystem übertragen werden konnte.

Phenetol (80) und 5-Hexenyl-phenyl-äther (85) zeigen ein sehr ähnliches Reaktionsverhalten. Die Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsraten von 59,4 % und 71 % zeigen, daß die beiden Alkylreste offensichtlich eine sehr ähnliche Abspaltungstendenz besitzen. Es muß unter diesen Umständen angenommen werden, daß beide Gruppen gleichartig abgespalten werden.

Der Spaltungsversuch mit dem 5-Hexenyl-phenyl-äther (85) lieferte ein überaus klares Ergebnis. Etwa 99 % des abgespaltenen Alkylrests hatten eine Umlagerungsreaktion erfahren. Damit stand fest, daß bereits die Äthylgruppe bei Äthyl-phenyl- und Äthyl-naphthyl-äthern als Radikal abgespalten wird.

Aus diesen Ergebnissen folgt auch, daß die Äthyl-, Isopropyl- und tert-Butyl-phenyl-äther die Alkyl-Sauerstoff-Bindung aus der Stufe des Radikalanions (11) heraus aufspalten können. Da Anisol (3) sogar noch schneller als Phenetol (80) durch Lithium gespalten wird ¹⁴⁾, erfolgt

auch die Abspaltung eines Methylanions auf der Stufe des Radikal-anions (11).

4.3. Untersuchungen zur Aufklärung der Aryl-Sauerstoff-Spaltung bei Alkyl-phenyl-äthern

4.3.1. Allgemeines

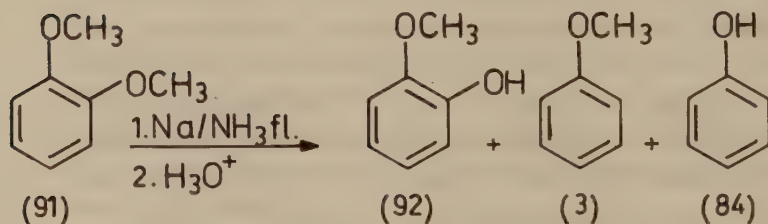
Die Versuche mit Alkyl-naphthyl-äthern hatten gezeigt, daß es möglich war, durch Einbau von Substituenten in den aromatischen Kern den Reaktionsverlauf zu beeinflussen und daraus Kenntnisse über den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Daher sollte dieses Prinzip auch bei der Untersuchung der Reaktionsweise von Alkyl-phenyl-äthern zur Anwendung kommen. Da Alkoxygruppen mittels ihres -I-Effekts Arylanionen (16) stabilisieren und Arylradikale (19) destabilisieren, sollten für die weiteren Untersuchungen derartige Substituenten in den Grundkörper Anisol (3) eingeführt werden. Es hatte sich jedoch bei der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung gezeigt, daß eine starke Veränderung der Radikalbildungstendenz auch den Mechanismus der Spaltungsreaktion beeinflußt. Da nun bei den Alkyl-phenyl-äthern - im Gegensatz zu den Alkyl-naphthyl-äthern - eine überaus starke Tendenz zur Bildung von 2-Alkoxy-phenyllithiumverbindungen besteht, war natürlich die Gefahr gegeben, daß z. B. die Einführung einer zweiten Methoxygruppe in die ortho-Position von Anisol (3) den Mechanismus abwandeln könnte. So wäre es durchaus denkbar, daß die Aryl-Sauerstoff-Spaltung von Anisol (3) nach einem anderen Mechanismus verläuft als die gleiche Spaltung beim Veratrol (91).

Man mußte folglich auch Substituenten in die Ausgangssubstanz Anisol (3) einbauen, die etwa entstehende Arylanionen (16) destabilisieren würden. Geeignet hierfür schien die Methylgruppe. Daher sollten auch die

Kresyläther in diese Untersuchungen mit einbezogen werden.

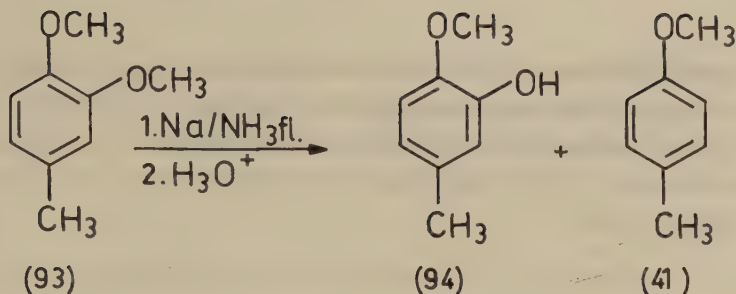
Ähnliche Versuche hatte bereits A. Birch ⁷¹⁾ vorgenommen, wobei er Alkyl-phenyl-äther in flüssigem Ammoniak mit Natriummetall zur Reaktion brachte. Seine Versuchsergebnisse deuten an, daß durchaus ein Wechsel im Reaktionsmechanismus möglich ist.

Er spaltete Veratrol (91) und erhielt dabei Anisol (3) und Guajacol (92) neben Phenol (84) und Reduktionsprodukten.



Da er die Konzentrationen der Reaktionsprodukte nicht genau bestimmte, erlaubt diese Reaktion keine Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus.

Anders verhält es sich bei der Reaktion von 4-Methyl-veratrol (93), das unter denselben Bedingungen 4-Methyl-anisol (41) und 2-Hydroxy-4-methyl-anisol (94) lieferte.



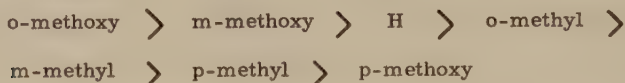
Aus diesem Reaktionsverlauf waren zweifellos auch ohne Mengenangabe Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus möglich, da Anionen unterschiedlicher Stabilität gebildet wurden.

Bei der Reaktion von Pyrogallol-trimethyl-äther (97) trat jene Methoxygruppe aus, die das stabilste Arylanion (16) entstehen ließ, so daß schließlich ein Resorcinderivat isoliert wurde.

Besonders interessant sind seine Ergebnisse der Spaltung von Brenzkatechin-alkyl-methyl-äthern. Er fand bei der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung - im Gegensatz zu unseren Ergebnissen - eine stetig sinkende Austrittstendenz für Alkylgruppen, wenn sie von primär nach sekundär variiert wurden. Bei seinen Reaktionen verlief die Abspaltung der Methylgruppe besonders leicht, die der Isopropylgruppe dagegen besonders schwer. Die Austrittstendenz einer Alkylgruppe war um so größer, je stabiler das aus ihr gebildete Alkylanion (14) war. Folglich wurde nach seiner Meinung die Alkylgruppe als Anion (14) abgespalten. Da seine Ergebnisse auch die Entstehung von Arylanionen (16) im Verlauf der Spaltungsreaktion bewiesen, formulierte er den gesamten Reaktionsablauf über die Stufe des Dianions (12).

Ein merkwürdiges Ergebnis brachten auch seine Untersuchungen zur Alkyl-

Sauerstoff-Spaltung. Er fand, daß diese Reaktionsrichtung durch die Position eines Substituenten unterschiedlich beeinflußt wird. Substituenten in ortho-Position fördern die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung besonders stark, Substituenten in para-Position dagegen nur sehr schwach. Die von ihm aufgestellte Reine



zeigt, daß die Methoxygruppe in ortho-Position die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung besonders stark, in para-Position dagegen nur sehr schwach fördert. Offensichtlich sind der induktive und der mesomere Effekt, den ein Substituent ausübt, nicht allein für den Austritt einer Gruppe verantwortlich, d. h. die Stabilität der entstehenden Zerfallsprodukte kann allein das Reaktionsverhalten nicht erklären.

Zweifellos war es wichtig, die von Birch ⁷¹⁾ gefundenen Ergebnisse durch Versuche in THF zu ergänzen. Während die Entstehung eines Ätherdianions (12) in flüssigem Ammoniak durchaus möglich sein konnte, war für Reaktionen in THF, in denen der Dianionenmechanismus unwahrscheinlich ist, dann ein abweichendes Verhalten zu erwarten.

Sollten sich jedoch bei den Reaktionen in THF die gleichen Versuchsergebnisse einstellen, die Birch ⁷¹⁾ in flüssigem Ammoniak gefunden hatte, dann galt es festzustellen, ob in THF der Reaktionsweg über das Dianion (12) oder das Radikalanion (11) beschritten wird. Hier konnte dann eine Konkurrenzreaktion Klarheit bringen. Sollte das Ergebnis der Konkurrenzreaktion für das Radikalanion (11) sprechen, war zugleich der Beweis erbracht, daß die im aromatischen Kern vorhandenen Substituenten den Spaltungsmechanismus verändern.

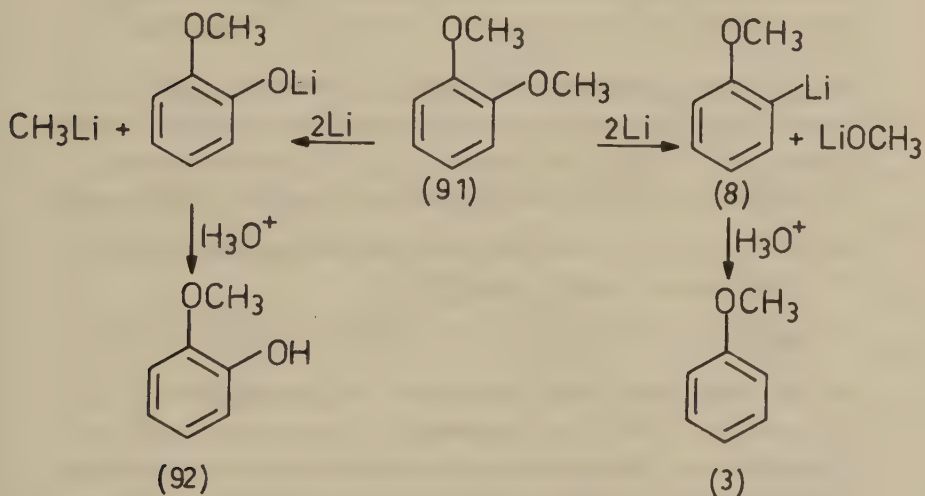
Dann wären weitere Untersuchungen mit Äthern nötig, die gleichzeitig Gruppen mit verschiedener Austrittstendenz enthalten. Sie könnten

zeigen, in welchem Ausmaß der Mechanismus der Spaltung von Alkyl-phenyl-äthern durch Substituenteneffekte wandelbar ist. Geeignet dafür wären gemischte Äther von Brenzkatechin und Hydrochinon.

4.3.2. Die Spaltung von Veratrol

Das Hydrolysat der Reaktion enthielt 61,7 % Veratrol (91), 9,3 % Anisol (3) und 29,0 % Guajacol (92). Bezogen auf die Gesamtheit der gemessenen Reaktionsprodukte waren damit 75,6 % Guajacol (92) und 24,4 % Anisol (3) gebildet worden.

Damit war die Alkyl-Sauerstoff-Bindung zu 75,6 % und die Aryl-Sauerstoff-Bindung zu 24,4 % gespalten worden.



Unter den Reaktionsprodukten konnten weder Benzol (90) noch Phenol (84) gefunden werden. Dies erklärt sich daraus, daß Veratrol (91) bei Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung 2-Methoxy-phenyllithium (8) bildet, welches als stabile Substanz nur sehr langsam mit THF oder Lithium reagiert. Es wird daher erst bei der Hydrolyse in Anisol (3) überführt.

Im Gegensatz zu den Naphthyläthern ist das Lithiumsalz des Guajacols (92) offenbar nicht mit Lithium spaltbar, da die möglichen Spaltprodukte, Phenol (84) und Brenzkatechin, nicht gefunden werden konnten.

4.3.3. Die Spaltung von 4-Methyl-veratrol

Das Hydrolysat enthielt 0,1 % Toluol, 19,4 % eines Gemisches von 4-Methyl-anisol (41) und 3-Methyl-anisol (96), 1,2 % einer Mischung von m-Kresol und p-Kresol, 14 % 2-Hydroxy-5-methyl-anisol (95), 36 % 2-Hydroxy-4-methyl-anisol (94) und 29,3 % 4-Methyl-veratrol (93).

Bezogen auf die Gesamtheit der Reaktionsprodukte waren damit 0,1 % Toluol, 27,4 % des Gemisches aus 4-Methyl-anisol (41) und 3-Methyl-anisol (96), 1,7 % m- und p-Kresol, 19,8 % 2-Hydroxy-5-methyl-anisol (95) und 51,0 % 2-Hydroxy-4-methyl-anisol (94) gebildet worden.

Es war also zu 70,7 % die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung und zu 29,3 % die Aryl-Sauerstoff-Spaltung eingetreten.

Daraus ergibt sich der auf Seite 109 aufgezeichnete Reaktionsverlauf.

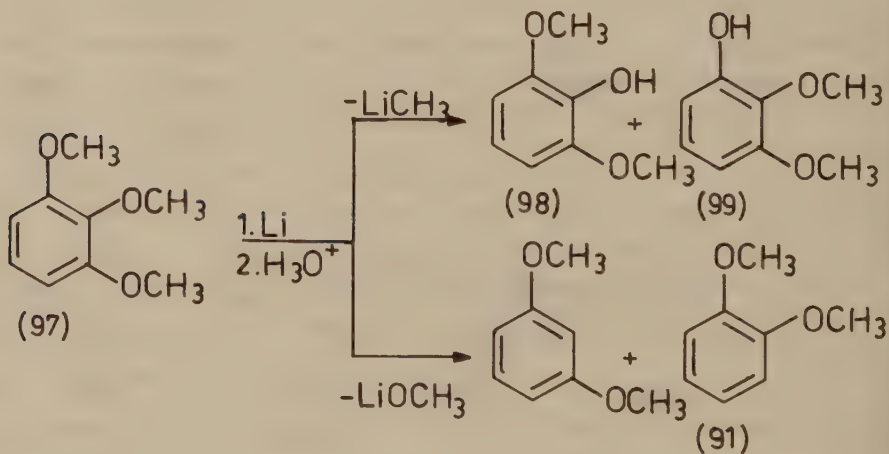
Um Rückschlüsse auf den Mechanismus der Aryl-Sauerstoff-Bindung zu gewinnen, war es nötig, das Verhältnis von 4-Methyl-anisol (41) und 3-Methyl-anisol (96) zu bestimmen. Leider war dies auf chromatographischem Weg nicht möglich. Das Gemisch der beiden Substanzen wurde daher mittels der präparativen Gaschromatographie abgetrennt und das Molverhältnis mit Hilfe der UV-Spektroskopie bestimmt.

Die abgetrennte Phase enthielt 62,4 % 4-Methyl-anisol (41) und 37,6 % 3-Methyl-anisol (95).

Damit war im Prinzip das Ergebnis von A. Birch ⁷¹⁾ erhalten worden.

4.3.4. Die Spaltung von Pyrogallol-trimethyl-äther

Das Reaktionsgemisch enthielt 0,3 % Veratrol (91), 49,6 % Resorcin-dimethyl-äther, 2,5 % 2.6-Dimethoxy-phenol (98), 44,2 % Pyrogallol-trimethyl-äther (97) und 3,4 % 2.3-Dimethoxy-phenol (99). Von Guajacol (92) und Resorcin-monomethyl-äther konnten nur Spuren nachgewiesen werden.



Bezogen auf die Gesamtheit der gemessenen Reaktionsprodukte waren damit 0,5 % Veratrol (91), 88,9 % Resorcin-dimethyl-äther, 6,1 % 2.3-Dimethoxy-phenol (99) und 4,5 % 2.6-Dimethoxy-phenol (98) entstanden. Die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung war damit zu 10,6 % und die Aryl-Sauerstoff-Spaltung zu 89,4 % verlaufen.

Damit war auch diese Reaktion wieder unter Ausbildung des stabilsten Anions verlaufen. Die Einführung der 3. Methoxygruppe in den aromatischen Kern hatte dazu geführt, daß die Reaktion hauptsächlich in Richtung der Aryl-Sauerstoff-Spaltung ablief.

Bevorzugtes Produkt, das im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung nahezu ausschließlich gebildet wurde, ist der Resorcin-dimethyl-äther. Das Anion, aus dem er entsteht, ist durch den -I-Effekt der beiden Methoxygruppen stabilisiert. Damit ist die Aryl-Sauerstoff-Spaltung dieser Verbindung in Richtung des stabilsten Anions verlaufen.

Die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung liefert ein anderes Bild. Bezogen auf die Gesamtheit der Produkte dieser Reaktionsrichtung erhält man zwar 57,6 % 2.3-Dimethoxy-phenol (99) und nur 42,4 % von 2.6-Dimethoxy-phenol (98). Da jedoch 2.3-Dimethoxy-phenol (99) aus zwei äquivalenten Positionen im Verlauf der Spaltungsreaktion entstehen kann, ist die Wahrscheinlichkeit seiner Bildung doppelt so groß wie die von 2.6-Dimethoxy-phenol (98). Berücksichtigt man diesen statistischen Faktor, dann sind 42,4 % 2.6-Dimethoxy-phenol (98) und nur $2 \times 28,8 \%$ 2.3-Dimethoxy-phenol (99) entstanden. Damit ist die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung bevorzugt unter Bildung des energetisch ungünstigeren Phenolatanions verlaufen.

4.3.5. Die Spaltung eines äquimolaren Gemisches von Anisol und Veratrol

Nachdem die bisherigen Untersuchungen weitgehend die Ergebnisse von A. Birch ⁷¹⁾ bestätigt hatten, schien es angebracht, durch eine Konkurrenzreaktion zu prüfen, ob diese Verbindungen über das Dianion (12) als Zwischenstufe gespalten werden.

Da von Anisol (3) bekannt war, daß seine Spaltungsreaktion über das Radikalanion (11) abläuft, wurde es zur Konkurrenzreaktion mit Veratrol (91) ausgewählt. Sollte Veratrol (91) über das Dianion (12) als Zwischenstufe gespalten werden, dann war für seine Spaltung eine erheblich geringere Reaktionsgeschwindigkeit als bei Anisol (3) zu erwarten.

Das Hydrolysat der Reaktion enthielt 0,9 % Benzol (90), 60,7 % Anisol (3), 4,7 % Phenol (84), 29,2 % Guajacol (92) und 4,5 % Veratrol (91).

Bezogen auf die gemessenen Reaktionsprodukte hatte man also 2,6 % Benzol (90), 13,5 % Phenol (84) und 83,9 % Guajacol (92) erhalten.

Die Menge des verbrauchten Veratrols (91) hätte man bestimmen können, jedoch nicht die des Anisols (3). Da Veratrol (91) in der Spaltungsreaktion auch zu 2-Methoxy-phenyllithium gespalten wird, entsteht bei Abbruch der Reaktion durch Hydrolyse zusätzliches Anisol (3).

Daher mußte die Abnahme der Konzentrationen beider Verbindungen aus den Konzentrationen der Reaktionsprodukte bestimmt werden. Da Benzol (90) und Phenol (84) nur aus der Spaltungsreaktion von Anisol (3) stammen können und Guajacol (92) nur das Spaltprodukt des Veratrol (91) sein kann, bereitete dies keine Schwierigkeiten.

Die Spaltungsraten der beiden Äther waren bekannt: 81,6 % der Anisolmenge werden zu Phenol (84) gespalten und 75,6 % der gespaltenen

Menge Veratrol (91) liegen als Guajacol (92) vor.

Damit stellten die erhaltenen 13,5 % Phenol (84) 81,6 % der Anisolmenge dar, die gespalten worden war. Analog waren die 83,9 % Guajacol (92) 75,6 % der Menge Veratrol (91), die mit Lithium reagiert hatte. Berechnet man die Gesamtmengen, dann verhält sich die umgesetzte Menge Veratrol (91) zu der von Anisol (3) wie 111 : 16,5 . Folglich sind im Reaktionsverlauf etwa 87 % Veratrol (91) und nur 13 % Anisol (3) gespalten worden. Daher reagiert Veratrol (91) etwa 7 mal schneller mit Lithium als Anisol (3) ! Folglich kann der Reaktionsweg über ein Dianion (12) bei der Reaktion von Veratrol (91) mit Lithium mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

4.3.6. Die Spaltung von 4-Methyl-anisol

Das Hydrolysat enthielt 6,8 % Toluol, 68,4 % 4-Methyl-anisol (41) und 25 % p-Kresol.

Bezogen auf die Gesamtheit der Reaktionsprodukte waren 21,4 % Toluol und 78,6 % p-Kresol gebildet worden.

Damit war zu 21,4 % Aryl- und zu 78,6 % Alkyl-Sauerstoff-Spaltung abgelaufen.

4.3.7. Die Spaltung von 3-Methyl-anisol

Das Reaktionsgemisch enthielt 4,5 % Toluol, 86,1 % 3-Methyl-anisol (96) und 9,4 % m-Kresol. Bezogen auf die gemessenen Reaktionsprodukte waren 32,3 % Toluol und 67,7 % m-Kresol entstanden. Damit war die Reaktion zu 32,3 % unter Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung verlaufen und zu 67,7 % unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung verlaufen.

4.3.8. Die Spaltung von 2-Methyl-anisol

Das Reaktionsprodukt enthielt 4,5 % Toluol, 52,2 % 2-Methyl-anisol und 43,3 % o-Kresol. Bezogen auf die gemessenen Reaktionsprodukte waren 9,4 % Toluol und 90,6 % o-Kresol gebildet worden. Damit war zu 9,4 % die Aryl- und zu 90,6 % die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten worden.

4.3.9. Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse von A. Birch ⁷¹⁾ konnten weitgehend bestätigt werden. Offenbar verhalten sich die gespaltenen Äther, gegenüber Lithium in THF und Natrium in flüssigem Ammoniak, soweit es die Spaltungsreaktion betrifft, gleichartig.

Besetzt man an Anisol (3) die ortho-Positionen mit Methoxygruppen, dann wird in steigendem Umfang die Aryl-Sauerstoff-Bindung gespalten.

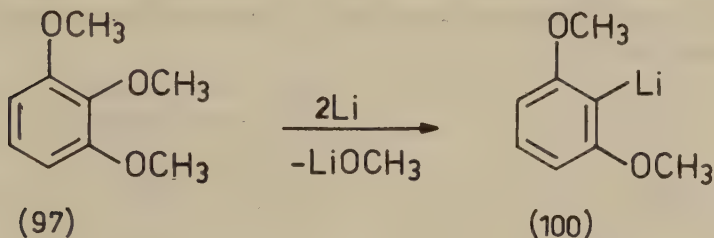
	Spaltungsrichtung	
	Aryl-O	Alkyl-O
Anisol (3)	18,4	81,6
Veratrol (91)	24,4	75,6
1.2.3-Trimethoxy-benzol (97)	89,4	10,6
4-Methyl-veratrol (93)	29,3	70,7

Da eine Methoxygruppe einen -I-Effekt auf ihre Umgebung ausübt, bedeutet dies, daß Arylanionen durch o-Methoxygruppen stabilisiert werden. In der oben gezeigten Reihe muß daher die Stabilität und Bildungstendenz mit der Einführung von Methoxygruppen zunehmen. Die Tendenz zur

Aryl-Sauerstoff-Spaltung steigt in dieser Reihe mit zunehmender Stabilität der bei der Spaltungsreaktion entstehenden Aryllithiumverbindung.

Daher kann bei Alkyl-phenyl-äthern offensichtlich die Aryl-Sauerstoff-Spaltung unter Bildung von Arylanionen (16) verlaufen. Gestützt wird diese Annahme noch durch die Beobachtung, daß Äther, die bei der Aryl-Sauerstoff-Spaltung zu Arylanionen (16) mit unterschiedlicher Stabilität und Bildungstendenz reagieren können, bevorzugt das stabilere Arylanion (16) bilden. ,

Die Aryl-Sauerstoff-Spaltung von 1,2,3-Trimethoxy-benzol (97) führt nahezu ausschließlich zu 2,6-Dimethoxy-phenyllithium (100).



Diese Ergebnisse beweisen, daß die Aryl-Sauerstoff-Spaltung der Alkyl-phenyl-äther bei Gegenwart o-ständiger Methoxygruppen unter Abspaltung eines Arylanions (16) verläuft.

Es war daher nötig geworden, festzustellen, aus welchem Ladungszustand die Spaltungsreaktion erfolgt. Die Konkurrenzreaktion brachte hier ein eindeutiges Ergebnis. Die Aryl-Sauerstoff-Spaltung der bisher besprochenen Äther erfolgt ebenfalls aus dem Zustand des Radikalanions (11).

Angesichts der überaus großen Stabilität und Bildungstendenz von o-Alkoxy-phenyllithiumverbindungen war es jedoch möglich, daß die Einfüh-

rung einer weiteren Methoxygruppe am Anisol (3) einen derart gravierenden Eingriff darstellte, daß die so gebildeten Derivate ein anderes Reaktionsverhalten zeigten, als die Grundsubstanz Anisol (3) selbst.

Daher wurden nun in Anisol (3) Gruppen eingeführt, die die im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung entstehende Aryllithiumverbindung destabilisieren würden. Es genügte, einen Substituenten einzuführen, der einen +I-Effekt ausübt. Dies ist bei der Methylgruppe der Fall ⁷²⁾. Daher sind Tollyllithiumverbindungen instabiler als Phenyllithium ^{73, 74)}. Die Einführung einer Methylgruppe hätte die Aryl-Sauerstoff-Spaltung behindern müssen, wenn der Zerfall des Radikalanions (11) zu einem Arylanion (16) und Alkyloxyradikal (18) führen würde. In der Reihe Anisol (3), 4-Methyl-anisol und 3-Methyl-anisol steigt dagegen die Aryl-Sauerstoff-Spaltung gegenläufig zur Stabilität der Tolyanionen wieder an.

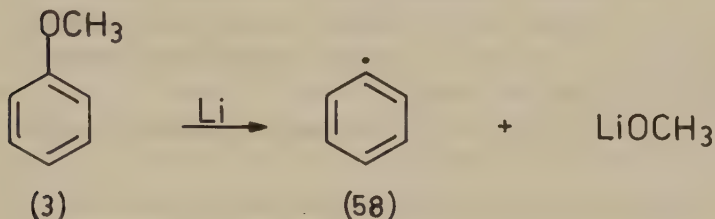
	Spaltungsrichtung	
	Aryl-O	Alkyl-O
Anisol (3)	18,4	81,6
4-Methyl-anisol (41)	21,4	78,6
3-Methyl-anisol (96)	32,3	67,7
2-Methyl-anisol	9,4	90,6

Man beobachtet also eine Tendenzwende bei Anisol (3). Sowohl Substituenten mit -I-Effekt, wie auch Substituenten mit +I-Effekt können die Aryl-Sauerstoff-Spaltung fördern.

Daher muß angenommen werden, daß die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung von Alkyl-phenyl-äthern nach zwei verschiedenen Mechanismen verlaufen kann, nämlich unter Zerfall in

- a) Arylanion (16) und
Alkyloxyradikal (18)
sowie in b) Arylradikal (19) und
Alkoholatanion (17) .

Da bereits der relativ schwache induktive Effekt der Methylgruppe in 4-Methyl-anisol (41) den Zerfall in ein p-Tolylradikal (57) bewirkt, ist es wahrscheinlich, daß die Aryl-Sauerstoff-Spaltung von Anisol (3) selbst ebenfalls unter Bildung von Phenylradikalen (58) erfolgt:



Schwierig ist dagegen die Deutung der Effekte, die die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung beeinflussen.

Die extrem hohe Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsrate von 2-Methyl-anisol kann nicht mit dem induktiven Effekt erklärt werden, weil dieser in besonderem Maße ein Arylradikal (19) stabilisieren würde. Daher hätte die Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate sogar wesentlich höher als die von Anisol (3) und 3-Methyl-anisol (96) sein müssen.

Man kann dieses abweichende Verhalten von 2-Methyl-anisol jedoch damit erklären, daß eine Methylgruppe in ortho-Position die Bildungstendenz von Aryloxyradikalen (20) stark erhöht. J. Stone u. W.A. Waters⁷⁵⁾ führten ESR-Messungen an substituierten Aryloxyradikalen durch. Sie fanden, daß die Spindichte des aromatischen Kerns durch Substituenten in ortho-Position am stärksten erniedrigt wurde. Die

Herabsetzung der Spindichte zeigt die radikalstabilisierende Wirkung eines Substituenten ⁷⁶⁾. Damit wäre das überraschende Reaktionsverhalten von 2-Methyl-anisol so zu erklären, daß durch die starke Erhöhung der Bildungstendenz des Aryloxyradikals (20) der Ablauf der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung in besonderem Maße gefördert wird.

Ähnlich wirkt auch eine Methoxygruppe in ortho-Position. Auch sie erhöht die Bildungstendenz der Aryloxyradikale (20) und ermöglicht eine Stabilisierung durch Mesomerie. Phenolatanionen (13) werden dagegen durch den +M-Effekt der gleichen Gruppe destabilisiert. Da sie zusätzlich einen -I-Effekt ausübt, könnten bei Veratrol (91) die beiden Spaltungsrichtungen durch eine benachbarte Methoxygruppe in nahezu gleichem Umfang gefördert werden:

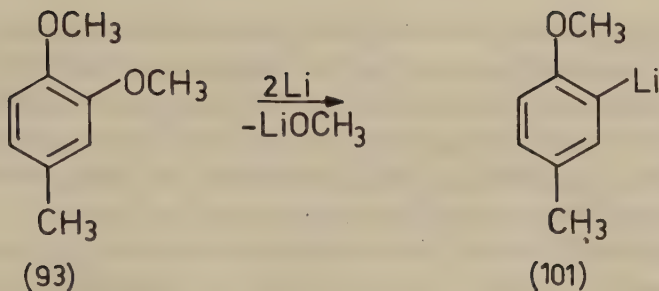
Die Aryl-Sauerstoff-Spaltung bei Verlauf über das Arylanion (16) und die

Alkyl-Sauerstoff-Spaltung bei Verlauf über das Aryloxyradikal (20).

Die Effekte auf die Spaltungsrichtungen müßten sich dann bei den genannten Reaktionswegen fast kompensieren. Die beiden Reaktionsrichtungen würden dann in ähnlichem Umfang wie bei Anisol (3) ablaufen, was auch tatsächlich beobachtet wird.

Für den Ablauf der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung über ein Aryloxyradikal (20) spricht auch das Reaktionsverhalten des Pyrogallol-trimethyl-äthers (97). Im Rahmen dieser Spaltungsrichtung entsteht jenes Produkt, das über das stabilste Aryloxyradikal (20) gebildet werden kann.

Schwer verständlich im Rahmen dieser Versuchsreihe ist dagegen das Verhalten von 4-Methyl-veratrol (93). Bei der Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung entsteht überwiegend 2-Methoxy-5-methyl-phenyllithium (101).



Angesichts des +I-Effekts der Methylgruppe ist nicht sicher, ob bei dieser Reaktion das stabilste Arylanion (16) entsteht. Tolylanionen sind jedoch instabiler als Phenylanionen. Die Aryl-Sauerstoff-Spaltung von 4-Methyl-veratrol (93) führt daher, verglichen mit Veratrol (91), in jedem Fall zu einem instabileren Arylanion. Es war daher eine kleinere Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate als bei Veratrol (91) zu erwarten. Das Gegenteil mußte man jedoch feststellen. Verglichen mit Veratrol (93) hat die Aryl-Sauerstoff-Spaltung sogar noch zugenommen. Dieses Verhalten kann eigentlich nur damit erklärt werden, daß die Einführung der Methylgruppe in Veratrol (91) den Reaktionsmechanismus der Aryl-Sauerstoff-Spaltung verändert. Würde nämlich diese Spaltungsrichtung unter Bildung von Arylradikal (19) und Alkoholatanion (17) verlaufen, dann wäre jenes Arylradikal (19), das mit Lithium zu 2-Methoxy-5-methyl-phenyllithium (101) reagiert, die günstigere Alternative. Dies beweisen die Spaltungsergebnisse von 4-Methyl-anisol (41) und 3-Methyl-anisol (96), da 3-Methyl-anisol (96) die höhere Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate von beiden aufweist.

Es gibt sogar einen Hinweis dafür, daß die Aryl-Sauerstoff-Spaltung bei Veratrol (91) auf einem anderen Reaktionsweg abläuft als bei 4-Methyl-veratrol (93). Wie bekannt ist, reagiert 2-Methoxy-phenyllithium (8) nur sehr langsam mit Lithiummetall. Da nun diese Verbindung bereits im Primärschritt der Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung von Veratrol

(91) entsteht, wird auch kein Benzol (90) und Phenol (84) am Ende der kurzen Reaktionszeit gefunden. Bei der Spaltung von 4-Methyl-veratrol (93) treten jedoch 1,8 % Reaktionsprodukte aus Sekundär-Spaltungsreaktionen von Kresyl-methyl-äthern auf. Man könnte dies zwar auch damit erklären, daß angesichts der geringeren Stabilität und damit größeren Reaktivität der Tollyllithiumverbindungen im Rahmen der THF-Zersetzungsreaktion vermehrt Kresyl-methyl-äther entstehen, die rasch gespalten werden. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da die Stabilitätsunterschiede zwischen 2-Methoxy-phenyllithium (8) und den betreffenden Methoxy-tollyllithiumverbindungen relativ klein sind. Außerdem läuft die THF-Zersetzungsreaktion bei dieser Verbindungsklasse nur sehr langsam ab.

Sollte die Aryl-Sauerstoff-Spaltung bei 4-Methyl-veratrol (93) jedoch unter Zerfall in Arylradikal (19) und Alkoholatanion (17) geschehen, dann würde wahrscheinlich ein kleiner Anteil der Arylradikale (19) nicht mit Lithium zu Tollyllithiumverbindungen, sondern mit dem Solvens unter Aufnahme von Wasserstoff zu den leicht spaltbaren Kresyl-methyl-äthern reagieren.

Die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung von 4-Methyl-veratrol (93) widerspricht nicht den bisherigen Ergebnissen. Die Spaltungsreaktion führt überwiegend zu 2-Hydroxy-4-methyl-anisol (94), wobei jenes Aryloxyradikal (18) intermediär entsteht, das durch den induktiven Effekt der Methylgruppe am meisten stabilisiert wird.

4.4. Die Reaktionsweise gemischter Äther

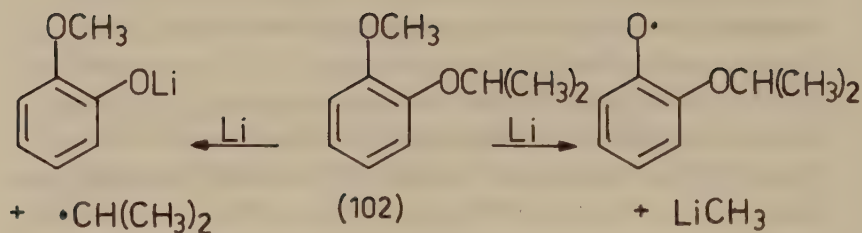
4.4.1. Allgemeines

Nach den Untersuchungen von Stone und Waters ⁷⁵⁾ war zu erwarten, daß für 1,2-Dialkoxy-phenylderivate eine große Tendenz zur Bildung von Aryloxyradikalen (20) bestand. Angesichts des mesomeren

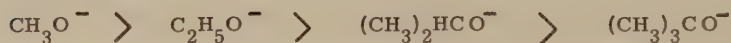
Effekts, den eine Alkoxygruppe ausübt, konnte man zudem eine starke Stabilisierung eines derartigen Radikals erwarten. Daher war es sehr wahrscheinlich, daß eine Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsreaktion unter Bildung von Aryloxyradikal (20) und Alkylanion (14) ablaufen würde, da ja außerdem noch durch den gleichen mesomeren Effekt die Entstehung eines Phenolatanions (13) behindert wurde. In der vorangegangenen Versuchsreihe wurden nun leider keine eindeutigen Ergebnisse gewonnen. Um eine Entscheidung herbeiführen zu können, mußte nun ein Äther gespalten werden, der zwei verschiedene Alkylgruppen enthielt, wobei von beiden bekannt sein mußte, ob sie als Radikal (15) oder als Anion (14) abgespalten werden.

Die bisherigen Versuche hatten gezeigt, daß die Methyl- und die Isopropylgruppe annähernd die gleiche Austrittstendenz im Rahmen einer Alkyl-Sauerstoff-Spaltung zeigen, obwohl sie auf zwei verschiedenen Reaktionswegen, nämlich als Alkylanion (14) und Alkylradikal (15) abgespalten werden.

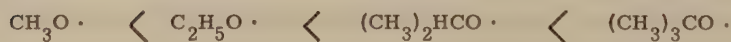
Es bot sich daher als ideales Untersuchungsobjekt der Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äther (102) an, da man bei seiner Spaltung keine Behinderung der beiden möglichen Reaktionswege erwarten mußte. Sollte die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung über ein Alkylanion (14) verlaufen, so würde die Methylgruppe abgespalten werden. Beim Austritt eines Alkylradikals (15) konnte man dagegen die Abspaltung der Isopropylgruppe erwarten.



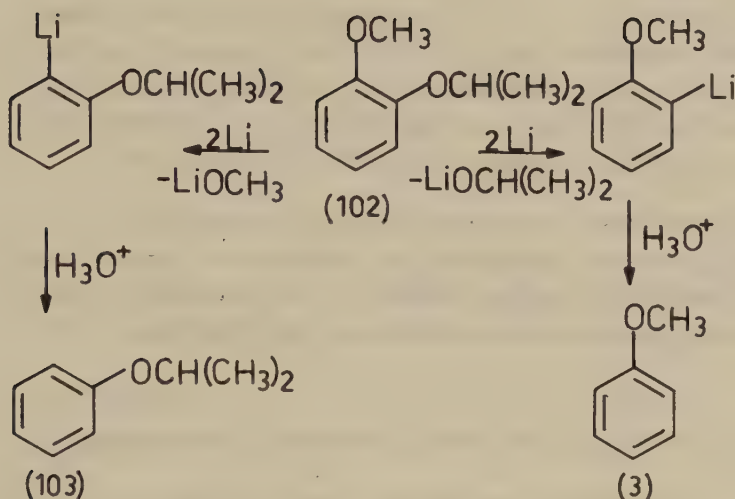
Selbst auf den Mechanismus der Aryl-Sauerstoff-Spaltung wurden Rückschlüsse möglich. Da die Bildungstendenz der Alkoholatanionen (17) in der Reihenfolge



sinkt ⁷⁷⁾, die Stabilität der Alkyloxyradikale (18) dagegen in der Reihenfolge



wächst ⁷⁸⁾, mußten je nach Art der Abspaltung unterschiedliche Mengen an Anisol (3) und Phenyl-isopropyl-äther (103) gefunden werden.



Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen wäre ein Überschuß an Anisol (3) zu erwarten gewesen.

A. Birch ⁷¹⁾ hatte gefunden, daß sich eine Methoxygruppe in ortho-Position in ihrem Einfluß auf den Verlauf der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung erheblich von einer Methoxygruppe in para-Position unterscheidet. Nach seinen Ergebnissen sollte eine ortho-Methoxygruppe die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung am stärksten erleichtern, eine Methoxygruppe in para-Position sollte dagegen die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung weniger als alle anderen genannten Substituenten fördern.

Diese empirisch aufgestellte Reihe war rätselhaft. Es war nicht einzusehen, warum der mesomere Effekt, den die Methoxygruppe in ortho- wie in para-Position auf ein Aryloxyradikal (20) ausübt, derartig unterschiedlich sein sollte. Es wäre im Gegenteil sogar noch zu erwarten gewesen, daß ein Aryloxyradikal (20) durch eine Methoxygruppe in ortho-Position - infolge des stärker wirkenden -I- Effekts - weniger gut stabili-

lisiert werden würde als durch eine Methoxygruppe in para-Position. Sollten die Ergebnisse von A. Birch ⁷¹⁾ auch in diesem Fall auf das Lösungsmittel THF und Lithiummetall übertragbar sein, dann konnte erwartet werden, daß die Alkyl-hydrochinon-äther auf anderen Reaktionswegen gespalten wurden als die Derivate des Brenzkatechins.

Sollte tatsächlich die gegenseitige Einflußnahme paraständiger Alkoxygruppen gering sein, dann bot sich hier die Gelegenheit, aus einer einzigen Verbindung mehrere Reaktionswege aus dem gleichen Ladungszustand heraus gleichzeitig als Konkurrenzreaktion ablaufen zu lassen.

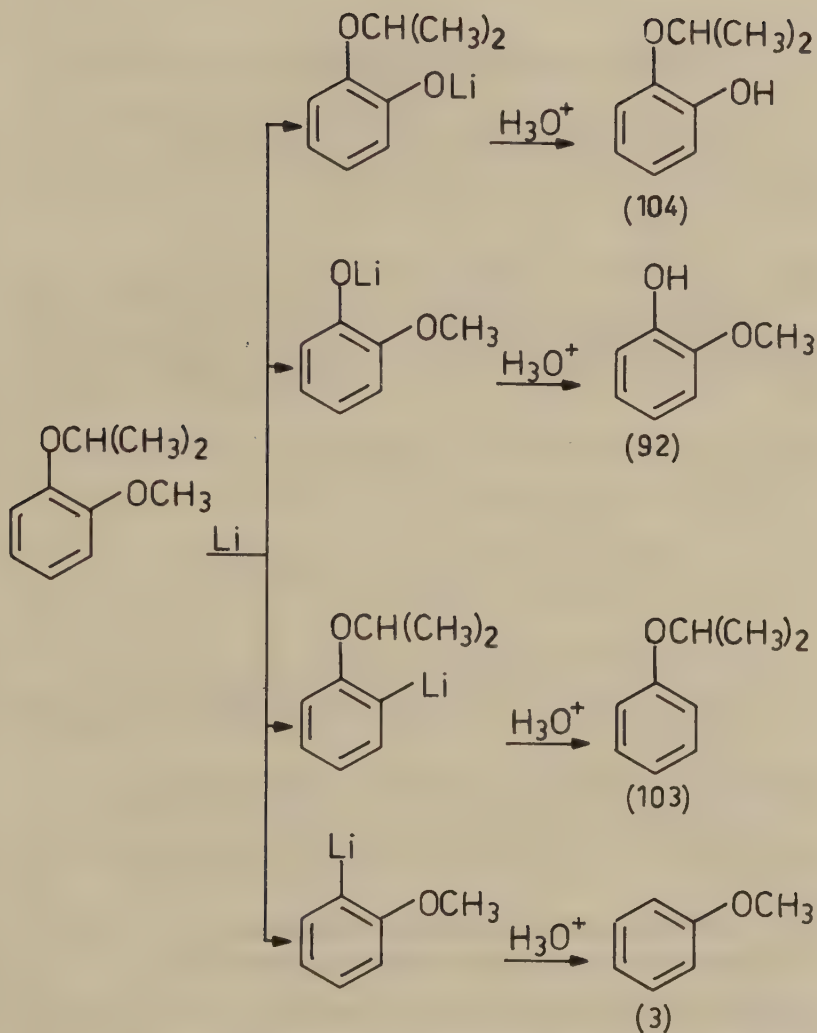
4.4.2. Die Spaltung des Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äthers

Das Hydrolysat der Reaktion enthielt 6,6 % Anisol (3), 5,6 % Isopropyl-phenyl-äther (103), 3,5 % Guajacol (92), 26,9 % Brenzkatechin-mono-isopropyl-äther und 57,4 % Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äther (102).

Bezogen auf die Gesamtheit der gemessenen Reaktionsprodukte waren 15,5 % Anisol (3), 13,1 % Isopropyl-phenyl-äther (103), 8,2 % Guajacol (92) und 63,2 % Brenzkatechin-mono-isopropyl-äther (104) gebildet worden.

Damit war die Alkyl-Sauerstoff-Bindung zu 71,4 % und die Aryl-Sauerstoff-Bindung zu 28,6 % gespalten worden. Ähnliche Spaltungsraten, nämlich 75,6 % Alkyl- und 24,4 % Aryl-Sauerstoff-Spaltung, hatte man bei der Reaktion von Veratrol (91) erhalten.

Das Ergebnis der Aryl-Sauerstoff-Spaltung widerspricht nicht der Annahme, daß diese Reaktion unter Entstehung eines Arylanions (16) und Alkyloxyradikals (18) verläuft, da mehr Anisol (3) als Isopropyl-phenyl-äther (103) entstanden ist.



Ein sehr klares Bild liefert die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung: Die Methylgruppe ist zu 88,5 % und die Isopropylgruppe nur zu 11,5 % abgespalten worden. Damit ist sichergestellt, daß 1,2-Dialkoxy-phenyl-äther, wie z.B. Veratrol (91), bei der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung dazu neigen, in Aryloxyradikal (20) und Alkylanion (14) zu zerfallen.

4.4.3. Die Spaltung von Hydrochinon-dimethyl-äther

Das Reaktionsgemisch enthielt 0,6 % Benzol (90), 5,9 % Anisol (3), 3,0 % Phenol (84), 73,3 % Hydrochinon-dimethyl-äther und 17,2 % 4-Hydroxy-anisol.

Bezogen auf die Gesamtheit der gemessenen Reaktionsprodukte hatte man 2,3 % Benzol (90), 22,2 % Anisol (3), 11,2 % Phenol (84) und 64,4 % 4-Hydroxy-anisol erhalten. Damit war zu 64,4 % die Alkyl-Sauerstoff-Bindung und zu 35,6 % die Aryl-Sauerstoff-Bindung gespalten worden.

Die Aryl-Sauerstoff-Spaltungsrate ist damit tatsächlich höher als bei Veratrol (91).

4.4.4. Die Spaltung von Hydrochinon-äthyl-methyl-äther

Das Hydrolysat enthielt 0,9 % Benzol (90), 0,1 % Anisol (3), 0,1 % Phenol (84), 11,1 % Phenetol (80), 0,1 % 4-Hydroxy-anisol, 83,8 % Hydrochinon-äthyl-methyl-äther und 3,9 % 4-Hydroxy-phenetol.

Bezogen auf die Gesamtheit der gemessenen Reaktionsprodukte waren 5,6 % Benzol (90), 0,6 % Anisol (3), 0,6 % Phenol (84), 68,5 % Phenetol (80), 0,6 % 4-Hydroxy-anisol und 24,0 % 4-Hydroxy-phenetol entstanden.

Damit wurde im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung zu 0,9 % die Äthoxygruppe und zu 99,1 % die Methoxygruppe abgespalten.

Im Rahmen der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung wurde zu 97,6 % die Methylgruppe und nur zu 2,4 % die Äthylgruppe abgespalten.

4.4.5. Die Spaltung des Hydrochinon-isopropyl-methyl-äthers

Das Hydrolysat enthielt 0,1 % Benzol (90), 0,2 % Anisol (3), 0,5 % Phenol (84), 4,1 % Isopropyl-phenyl-äther (103), 7,4 % 4-Hydroxy-anisol, 80,4 % Hydrochinon-isopropyl-methyl-äther (105) und 7,3 % Hydrochinon-mono-isopropyl-äther.

Bezogen auf die gemessenen Reaktionsprodukte waren 0,6 % Benzol (90), 1,2 % Anisol (3), 2,5 % Phenol (84), 20,7 % Isopropyl-phenyl-äther (103), 37,9 % 4-Hydroxy-anisol und 37,1 % Hydrochinon-mono-isopropyl-äther (105) entstanden.

Im Rahmen der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung war damit zu 50,5 % die Isopropylgruppe und zu 49,5 % die Methylgruppe abgespalten worden.

Die Aryl-Sauerstoff-Spaltung hatte zu 5,5 % die Abspaltung der (iso-) Propoxy- und zu 94,5 % der Methoxygruppe erbracht.

4.4.6. Die Spaltung des Hydrochinon-methyl-tert-butyl-äthers

Das Reaktionsgemisch bestand aus 0,3 % Benzol (90), 2,5 % Anisol (3), 2,0 % Phenol (84), 1,3 % Phenyl-tert-butyl-äther, 12,3 % 4-Hydroxy-anisol, 74,6 % Hydrochinon-methyl-tert-butyl-äther (106) und 7,0 % Hydrochinon-mono-tert-butyl-äther.

Bezogen auf die gemessenen Reaktionsprodukte waren 1,2 % Benzol (90), 9,8 % Anisol (3), 7,8 % Phenol (84), 5,2 % Phenyl-tert-butyl-äther, 48,4 % 4-Hydroxy-anisol und 27,6 % Hydrochinon-tert-butyl-äther gebildet worden.

Im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung hatten zu 65,8 % die tert-Butoxy- und zu 34,2 % die Methoxygruppe als Abgangsgruppe fungiert.

Die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung hatte in 63,7 % der Ereignisse zur Abspaltung des tert-Butylrests und in 36,3 % zur Abspaltung der Methylgruppe geführt.

4.4.7. Diskussion

Die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung des Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äthers (102) zeigte das erwartete Ergebnis, da bevorzugt die (iso-)Propoxygruppe abgespalten worden war.

Aufschlußreich war auch die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung dieses Äthers verlaufen. Während bei allen bisher vorgenommenen Versuchen die Methyl- und die Isopropylgruppe eine ähnliche Austrittstendenz gezeigt hatten, war bei diesem Versuch die Methylgruppe bevorzugt abgespalten worden. Die offensichtliche Hemmung der Abspaltung der Isopropylgruppe zeigt, daß der Alkylrest in Brenzkatechin-alkyl-äthern bevorzugt als Anion austritt. Die Stabilisierung eines Aryloxyradikals (20) durch eine in ortho-Position befindliche Alkoxygruppe bewirkt eine Änderung im Mechanismus der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung. Das Ergebnis zeigt, daß Methyl- und Isopropylgruppe große Unterschiede in ihrer Austrittstendenz zeigen können, wenn eine starke Tendenz zur Ausbildung von Aryloxyradikalen besteht. Dies bedeutet jedoch nicht, daß beide Gruppen tatsächlich als Anionen abgespalten werden. Die Austrittstendenz der Isopropylgruppe als Anion müßte kleiner als die der Äthylgruppe sein. Dies ist jedoch nicht der Fall.

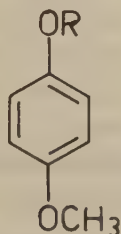
Daher muß man das Versuchsergebnis wohl so deuten, daß die Methoxygruppe in Methylanion und Aryloxyradikal (20) gespalten wird, die Isopropylgruppe dagegen als Isopropylradikal austritt, wobei ein Phenolat-anion (13) zurückbleibt. Da nun bekanntlich das Aryloxyradikal (20) eine hohe Bildungstendenz besitzt, wird es bevorzugt gebildet. Es kann jedoch beim Abgang der Isopropylgruppe nicht gebildet werden, weil

diese dann als Anion abgespalten werden müßte. Es muß in diesem Fall also das durch den +M-Effekt der Methoxygruppe destabilisierte Phenolatanion (13) gebildet werden. Entscheidend für die Abgangstendenz der Alkylgruppen in dieser Verbindung sind daher die Einflüsse der Nachbargruppen auf die Bildungstendenz und Stabilität von Aryloxyradikal (20) und Phenolatanion (13). Das System vermeidet die Ausbildung des ungünstigen Phenolatanions (13) und reagiert bevorzugt über das Aryloxyradikal (20) ab.

Die Hydrochinon-alkyl-methyl-äther zeigten nun ein ganz anderes Reaktionsverhalten. Das Spaltungsergebnis des Hydrochinon-dimethyl-äthers bestätigte die Ergebnisse von A. Birch ⁷¹⁾ insofern, als die para-Methoxygruppe die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung tatsächlich weniger stark fördert als eine derartige Gruppe in ortho-Position, doch kann angesichts des Reaktionsverhaltens der Kresyl-methyl-äther gezeigt werden, daß die von ihm angegebene Reihenfolge nicht richtig ist.

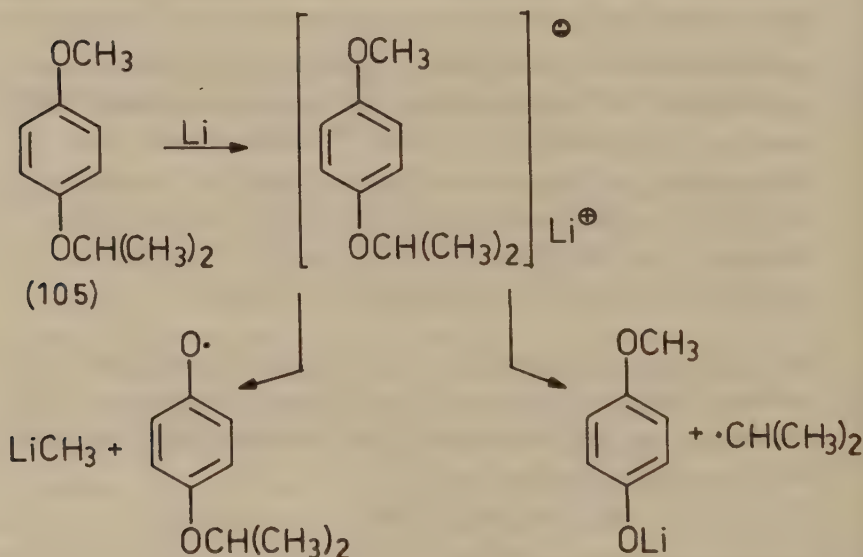
Die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung der Hydrochinon-alkyl-methyl-äther verlief völlig anders als beim Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äther (102). Die Tabelle zeigt die Abspaltungsraten der einzelnen Alkylgruppen in den verschiedenen Alkyl-methyl-äthern.

	R	CH ₃
CH ₃ -	50	50
C ₂ H ₅ -	2,4	97,6
(CH ₃) ₂ CH -	50,5	49,5
(CH ₃) ₃ C -	63,7	36,6



Wie in den anderen Versuchsreihen zeigte auch hier die Äthylgruppe die geringste Austrittstendenz. Interessant ist das Spaltungsergebnis des Hydrochinon-isopropyl-methyl-äthers (105). Die beiden Alkylgruppen

besitzen die gleiche Abgangstendenz, obwohl sie nach verschiedenen Reaktionsmechanismen abgespalten werden. In dieser Verbindung läuft die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung auf beiden möglichen Reaktionswegen und in gleichem Umfang gleichzeitig aus der Stufe des Radikalanions ab.



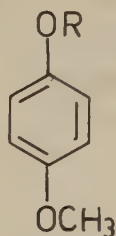
Damit ist außerdem nochmals bewiesen worden, daß die Abspaltung des Methylanions aus einem Radikalanion (11) erfolgen kann.

Die Ergebnisse beweisen außerdem, daß der Mechanismus der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung bei den hier aufgeführten Verbindungen weitgehend von der Bildungstendenz der Radikale bestimmt wird.

Eine in para-Position befindliche Alkoxygruppe erhöht also offensichtlich nur geringfügig die Bildungstendenz eines Aryloxyradikals (20). Damit scheinen in dieser Verbindungsreihe die Methylgruppe als Anion und die anderen Alkylgruppen je nach ihrer Bildungstendenz als Alkylradikale (15) abgespalten zu werden.

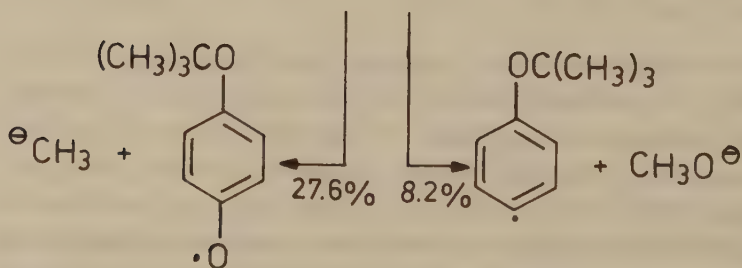
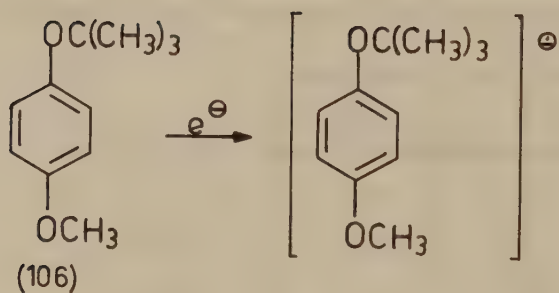
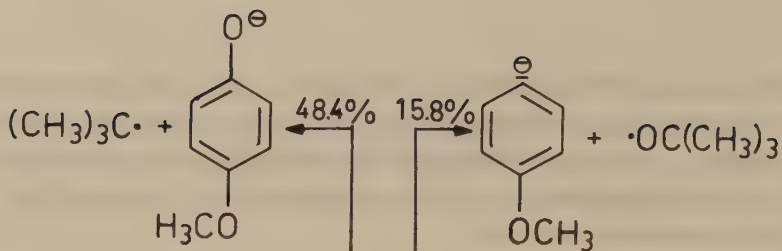
Die Aryl-Sauerstoff-Spaltung der Hydrochinon-alkyl-methyläther verlief nicht minder aufschlußreich, da sie Rückschlüsse auf den Mechanismus der Aryl-Sauerstoff-Spaltung zuläßt. Die Tabelle zeigt die Austrittsraten der einzelnen Alkoxygruppen in der Konkurrenzreaktion zur Methoxygruppe.

	OR	OCH ₃
CH ₃ -O-	50	50
C ₂ H ₅ -O-	0,9	99,1
(CH ₃) ₂ CHO-	5,5	94,5
(CH ₃) ₃ C-O-	65,8	34,2



In dieser Reihe besitzt die Äthoxygruppe wieder die geringste Austrittstendenz. Mit steigender Stabilität der Alkoxyradikale (18) wächst die Abgangstendenz der zugehörigen Alkoxygruppen. In der Mehrzahl der aufgeführten Verbindungen wird überwiegend die Methoxygruppe abgespalten. Da nun die Methoxygruppe das instabilste Alkylradikal (18), jedoch das stabilste Anion in dieser Reihe bilden kann, erfolgt ihre Abspaltung wohl als Methanolatanion. Es überwiegt daher in der Mehrzahl der Äther die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung in ein Arylradikal (19) und ein Methanolatanion.

Erst beim Hydrochinon-tert-butyl-methyl-äther (106) ist die Bildungstendenz des (tert-) Butoxyradikals so groß geworden, daß die als Kon-



kurrenzreaktion mögliche Spaltung einer Aryl-Sauerstoff-Bindung in ein Arylanion (16) und ein Alkyloxyradikal (18) in größerem Umfang abläuft.

Da im Rahmen einer Alkyl-Sauerstoff-Spaltung die Methylgruppe als Anion und die tert-Butylgruppe als Radikal abgespalten werden, läuft diese Spaltungsrichtung beim Hydrochinon-tert-butyl-methyl-äther (106) auf beiden Reaktionswegen ab.

Die Aryl-Sauerstoff-Spaltung verläuft in dieser Verbindung ebenfalls nach beiden Reaktionsmechanismen. Damit kann der Hydrochinon-tert-butyl-methyl-äther (106) aus der Stufe des Radikalanions (11) heraus auf allen vier Reaktionswegen gleichzeitig in Konkurrenzreaktionen weiterreagieren. Da er eine Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung im Umfang von 24 % und der Alkyl-Sauerstoff-Bindung im Ausmaß von 76 % erfährt, läßt sich aus den in den Tabellen vorliegenden Werten berechnen, in welchem Umfang die einzelnen Reaktionswege beschränkt werden.

4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Reaktion der Alkyl-phenyl-äther mit Lithium verläuft unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff- wie auch der Aryl-Sauerstoff-Bindung, wobei meist in größerem Umfang die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten wird. Variiert man den Alkylrest in Monoalkyl-phenyl-äthern, dann durchläuft die Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsrate bei Phenetol (80) ein Minimum und wächst beim Übergang zu sekundären und tertiären Alkylgruppen wieder an. Das Verhalten dieser Äther deutet einen Wechsel im Mechanismus der Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung an, wobei die Methylgruppe als Anion (14) und die Isopropyl- wie auch die tert-Butylgruppe als Radikale (15) abgespalten werden. Daraus und aus einer Konkurrenzreaktion folgt, daß alle dieser Äther aus der Stufe des Radikalanions (11) gespalten werden.

Durch die Spaltung des 5-Hexenylphenyl-äthers (85), dessen Alkylrest der Äthylgruppe ähnlich ist, konnte das Auftreten von 5-Hexenylradikalen (86) bewiesen werden. Da dieser Äther und Phenetol (80) eine ähnliche Tendenz zur Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung zeigen, kann für Phenetol (80) ebenfalls die Abspaltung von Äthylradikalen angenommen werden. Damit erfolgt bei unsubstituierten Alkyl-phenyl-äthern die Abspaltung der Methylgruppe als Anion, die von Äthyl-, Isopropyl- und tert-Butylgruppen dagegen als Radikal.

Die Einführung von Substituenten in den aromatischen Kern kann jedoch den Mechanismus erheblich beeinflussen.

Da eine in ortho-Position eingeführte Alkoxygruppe das ortho-Alkoxy-arylanion stabilisiert und die Bildungstendenz des Aryloxyradikals (20) stark erhöht, wird nun ein Alkylrest bevorzugt als Alkylanion (14) abgespalten und eine Alkoxygruppe als Alkylloxyradikal (17). Es scheinen dann immer die stabilsten Anionen gebildet zu werden, was A. Birch⁷¹⁾ zu der Vermutung veranlaßte, diese Spaltungsreaktionen könnten über das Ätherdianion (12) verlaufen. Durch eine Konkurrenzreaktion zwischen Anisol (3) und Veratrol (91) konnte dies jedoch für den Bereich von THF ausgeschlossen werden.

Führt man Gruppen in den aromatischen Kern ein, die Arylanionen (16) destabilisieren, dann verhalten sich die Äther so, als würde im Rahmen der Aryl-Sauerstoff-Spaltung ein Arylradikal (19) entstehen.

Erstaunlich ist, daß die Einführung einer Alkoxygruppe in para-Position die Bildungstendenz des Aryloxyradikals (20) offenbar nur wenig verändert. Diese Äther der Hydrochinonreihe verhalten sich wieder "normal", d. h. es treten bei Variation einer Alkylgruppe ähnliche Gesetzmäßigkeiten auf, wie man sie an unsubstituierten Alkyl-aryl-äthern beobachtet hatte: Die Methylgruppe wird im Rahmen der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung als Alkylanion (14), und die übrigen Gruppen werden als

Alkylradikale (15) abgespalten. Die Spaltung von Hydrochinonäthern mit verschiedenen Alkylresten gab schließlich Einblick in den Spaltungsmechanismus der Aryl-Sauerstoff-Bindung. Da alle diese Äther bereits auf der Stufe des Radikalanions (11) gespalten werden, entstehen bei der Abspaltung einer Methoxygruppe das Methanolatanion und ein Phenylradikal (58). Mit wachsender Bildungstendenz und Stabilität der Alkyl-oxyradikale (18) werden auch sie abgespalten, wobei dann ein Arylanion (16) entsteht. Über den Mechanismus der Abspaltung einer Äthoxygruppe, die übrigens die geringste Austrittstendenz zeigt, konnten keine Informationen gewonnen werden. Dagegen ist sicher, daß die (iso-)Propoxy- und (tert-)Butoxygruppe als Alkoxyradikale (18) abgespalten werden. Dabei ist die Abgangstendenz der (tert-)Butoxygruppe als Radikal ein wenig größer als die eines Methanolatanions. Daher werden bei der Spaltungsreaktion des Hydrochinon-tert-butyl-methyl-äthers (106) alle vier denkbaren Reaktionswege eines Radikalanions (11) gleichzeitig als Konkurrenzreaktionen in merklichem Umfang durchlaufen.

Keines der hier erhaltenen Ergebnisse läßt die Möglichkeit eines Verlaufs der Spaltungsreaktion über ein Dianion (12) zu. Auch die mit Veratrol (91) verwandten Substanzen, die mit Lithium in THF, ähnlich wie mit Natrium in flüssigem Ammoniak, reagieren, werden über das Radikalanion (11) gespalten. Die Versuchsergebnisse in beiden Lösungsmitteln sind so ähnlich, daß man die hier gefundenen Erkenntnisse auf Ammoniak übertragen kann. Eine neue Untersuchung mit den heute gegebenen Analysenmethoden würde den Radikalanionmechanismus auch dort mit Sicherheit bestätigen.

5. Vergleichende Betrachtung des Reaktionsverhaltens der Naphthyl- und Phenyläther

Die unterschiedlichen Elektronenaffinitäten der beiden aromatischen Kerne führen zu einem abweichenden Verhalten.

Es treten im Verlauf der Spaltungsreaktionen der Alkyl-naphthyl-äther Folgeprodukte der Reaktion von Naphthalin mit Lithium zum Naphthalindianion, z. B. 1-Äthyl-naphthalin (62), auf. Derartige Folgeprodukte konnten bei den Reaktionen der Alkyl-phenyl-äther nicht gefunden werden. Aufgrund der großen Elektronenaffinität des aromatischen Kerns sind sogar noch die Lithiumsalze der 3-Alkoxy-2-naphthole spaltbar. Eine derartige Reaktion konnte bei den Phenyläthern jedoch nicht festgestellt werden.

Erstaunlicherweise besitzen die Naphthyl-alkyl-äther nur eine geringe Metallierungstendenz. Dies führt bei den 2,3-Dialkoxy-naphthalinen zu sehr hohen Alkyl-Sauerstoff-Spaltungsraten, da die von der Nachbargruppe bewirkte hohe Bildungstendenz des Aryloxyradikals (20) im Gegensatz zu analogen Alkyl-phenyl-äthern nicht durch eine große Bildungstendenz der Arylanionen kompensiert wird. Da sowohl die Äthyl- wie Methyl-äther der 2,3-Naphthalindiolderivate bei der Alkyl-Sauerstoff-Spaltung die gleiche Tendenz zeigen, erfolgt die Abspaltung von Methyl- und Äthylgruppe nach gleichem Reaktionsmechanismus, wahrscheinlich als Alkylanion (14). Je mehr bei den 2,3-Naphthalindiolderivaten die Bildungstendenz der Arylanionen (14) gesteigert wird, desto mehr wird die Aryl-Sauerstoff-Spaltung behindert. Da diese Einflüsse gleichzeitig Arylradikale (19) destabilisieren, wird die Aryl-Sauerstoff-Spaltung der Naphthyl-alkyl-äther wohl bevorzugt unter Entstehung von Naphthylradikalen verlaufen.

Daher erfolgt die Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung bei den Naphthyl-

alkyl-äthern stets nur unter Zerfall in Naphthylradikal und Alkoholat-anion (17).

Bei den Phenyl-alkyl-äthern ist der Mechanismus der Aryl-Sauerstoff-Spaltung dagegen durch Substituenteneinflüsse zu verändern. Eine Alkoxygruppe in ortho-Position bewirkt die Entstehung eines Arylanions (16) im Verlauf der Spaltung der Aryl-Sauerstoff-Bindung. Bei schwachen Substituenteneinflüssen jedoch tendieren auch die Alkyl-phenyl-äther zur Bildung eines Arylradikals (19).

Trotz der großen Elektronenaffinität des Naphthalinkerns werden auch Alkyl-naphthyl- wie Alkyl-phenyl-äther nur über das Radikalanion (11) gespalten. Unsubstituierte Alkyl-naphthyl- und Alkyl-phenyl-äther werden offenbar nach dem gleichen Mechanismus gespalten, wobei die Alkyl-Sauerstoff-Spaltung sehr stark von der Radikalbildungstendenz der Alkylradikale (15) abhängt. In beiden Systemen wird die Äthylgruppe bereits als Radikal abgespalten, wobei die Austrittstendenz der Alkylgruppen bei der Äthylgruppe immer ihr Minimum durchläuft.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (Verunreinigung 100 ppm Sauerstoff und 0,05 % Stickstoff) durchgeführt, das zusätzlich an Molekularsieb 5 Å nachgereinigt wurde.

Die ätherischen Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration an basischem Aluminiumoxid Aktivität I ⁷⁹) sowie durch Kochen über metallischem Natrium absolutiert und mit Argon gesättigt über Natriumalanat aufbewahrt. Sie wurden vor Gebrauch frisch destilliert.

Die IR-Spektren wurden mit dem LEITZ -Doppelstrahlgerät und dem Beckman IR 5 A-Spektrometer, die NMR-Spektren mit dem Jeol -Gerät C-60-HL (Fa. JEOL, Japan) aufgenommen.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Atlas CH 4 - Gerät. Die UV-Spektren wurden mit einem LEITZ -Unicam Ultraviolett-Spektralphotometer SP 800 aufgenommen.

Herrn Wiss.Rat Dr. K. Geibel und Herrn Dr. A. Haag bin ich für ihre Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

Die präparativen gaschromatographischen Trennungen führte man mit einem Gerät von Hupe (APG 402) durch. Die verwendete Säule war 6 m lang und hatte einen Durchmesser von 10 mm (Trägermaterial: Kieselsäure 0,2 - 0,4 mm, stationäre Phase OV 17, Belegung 20 %); Reinheitsüberprüfungen und sonstige qualitative Untersuchungen wurden sowohl an dem Gerät L 400 der Fa. Siemens als auch am Perkin-Elmer-Fraktometer F 20 und dem Gerät F & M Typ 810 durchgeführt.

Bei den quantitativen gaschromatographischen Untersuchungen wurde mit dem Gaschromatographen Hewlett Packard 5750 G gearbeitet, an dem zusätzlich ein elektronischer Integrator Typ 3370 A von Hewlett Packard angeschlossen war. Einige Untersuchungen wurden auch mit dem Becker Multigraph Research Gaschromatograph Type 409 vorgenommen, der mit dem elektronischen Integrator Perkin-Elmer SIP I kombiniert war.

Für die quantitativen Untersuchungen wurden die Säulen SE 30, 4 m, Belegung 2 % auf Chromosorb G, AW DMCS (Standardprogramm: $100^{\circ}\text{--}180^{\circ}\text{C}$, $4^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Heizrate)

und

DC 200, 6,4 m, Belegung 15 % auf Chromosorb P, AW, (Standardprogramme $20\text{--}150^{\circ}$, $6^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Heizrate und $20\text{--}200^{\circ}$, $6^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Heizrate) eingesetzt.

Für qualitative Untersuchungen standen noch weitere Säulen zur Verfügung:

Carbowax 20 000, 4 m, Belegung 5 % auf Chromosorb W AW

OS 138, 4 m, Belegung 5 % auf Chromosorb W AW,

OV 17, 4 m, Belegung 5 % auf Chromosorb W AW,

und SE 30 , 2 m Belegung 2 % auf Chromosorb G AW DMCS.

Die Trägergasströmung betrug $25 \text{ ml } \text{N}_2 / \text{min}$.

Zur quantitativen Bestimmung wurden die substanzspezifischen Faktoren bestimmt und die gemessenen Peakflächen damit multipliziert. Die Gesamtheit der gemessenen Peakflächen, mit Ausnahme des Lösungsmittelpeaks, wurde zu 100 % angenommen. Alle Prozentangaben sind Mol-% .

Die qualitative Identifizierung von Substanzen erfolgte durch Zumischen geringer Mengen bekannter Stoffe zur Analysesubstanz. Ein Stoff galt als identifiziert, wenn bei dieser Zumischmethode an mindestens zwei Trennsäulen unterschiedlicher Polarität Peakflächenvergrößerungen nachgewiesen werden konnten.

Darstellung der Ausgangssubstanzen:

Die Darstellung der Methyl- und Äthyl-aryl-äther erfolgte einheitlich durch Umsetzung des betreffenden Phenolats mit Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat, wobei im Falle sauerstoffempfindlicher Substanzen unter einer Schutzgasatmosphäre gearbeitet wurde.

Es wurde dabei immer die allgemeine Arbeitsvorschrift des Organikums⁸⁰⁾ befolgt.

Die Darstellung der Isopropyl-aryl-äther erfolgte weitgehend nach der von L. Claisen und O. Eisleb⁸¹⁾ entwickelten Arbeitsmethode. Die Darstellung der tert-Butyl-aryl-äther wurde auf dem von C. Frissel und S. Lawesson⁸²⁾ gewiesenen Syntheseweg vorgenommen.

2-Methoxy-biphenyl⁸⁰⁾ (26):

In einem 1 l- Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehen war, wurden 170 g (1 Mol) 2-Hydroxy-biphenyl [Merck] mit 50 g (1,25 Mol) Natriumhydroxid, gelöst in 450 ml Wasser, versetzt.

Anschließend wurden unter guter Kühlung 126 g (1 Mol) Dimethylsulfat zugetropft, wobei die Temperatur der Lösung 40°C nicht überschreiten durfte. Um die Reaktion abzuschließen und nicht umgesetztes Dimethylsulfat zu zerstören, wurde noch 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten trennte man die organische Schicht ab und extrahierte die wäßrige Lösung mit Äther. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Anschließend wurde der Äther abdestilliert und der verbleibende Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Sdp. 144°/10 mm	(Lit. ⁸³) : Sdp. 150/13 mm)
Reinheit (G. C.) :	99 %
Ausbeute:	134 g (0,73 Mol) = 73 % d. Th.

1-Methoxy-naphthalin (59):

144 g (1 Mol) 1-Naphthol (2) [Merck] wurde mit 50 g Natronlauge, gelöst in 450 ml Wasser versetzt.

Anschließend wurden unter Kühlung 126 g (1 Mol) Dimethylsulfat zuge-
tropft und das Gemisch 30 min. zum Sieden erhitzt. Es wurde in der
oben beschriebenen Art weiterbehandelt ⁸⁰). Nach dem üblichen Aufar-
beiten wurde destilliert.

Sdp. 75°C/0,9 mm	(Lit. ⁸⁴) : Sdp. 101-102°C/ 3 mm)
Reinheit (G. C.) :	99 %
Ausbeute:	101 g (0,64 Mol) = 64 % d. Th.

2-Methoxy-naphthalin (Nerolin) (23) ⁸⁰):

Die Darstellung von Nerolin (23) erfolgte analog zu der von 1-Methoxy-
naphthalin (59), wobei 100 g (0,7 Mol) Naphthol (25) [Merck] 42 g
(1,05 Mol) Natriumhydroxid gelöst in 360 ml Wasser und 88,2 g
(0,7 Mol) Dimethylsulfat eingesetzt wurden. Die Reinigung erfolgte
durch Destillation.

Sdp. 90°C/2 mm	(Lit. ⁸⁵) : Sdp. 138°C / 10 mm)
Reinheit (G. C.) :	99 %
Ausbeute:	72,5 g (0,46 Mol) = 64 % d. Th.

2,3-Dimethoxy-naphthalin (74):

Gemäß der oben angegebenen Vorschrift ⁸⁰⁾ versetzt man 48 g (0,3 Mol) 2,3-Naphthalindiol (77) [Merck] mit 32 g (0,8 Mol) Natriumhydroxid und 270 ml Wasser. Anschließend wurden 80,7 g (0,6 Mol) Dimethylsulfat zuge tropft. Die Reaktion wurde wie üblich durchgeführt.

Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus n-Hexan.

Fp. 115-116°C (Lit. ⁸⁶⁾ : Fp. 115-116°C)

Reinheit (G. C.) : 99 %

Ausbeute: 23,6 g (0,147 Mol) = 49 % d. Th.

NMR (CCl₄/CDCl₃):

τ = 2,35 - 3,1 (m ; Naphthyl, 6 H)

τ = 6,2 (s ; Methoxy, 6 H)

Massenpeak bei m/e = 160

3-Methoxy-2-naphthol (76):

80 g (0,5 Mol) 2,3-Naphthalindiol (77) [Merck] wurden mit 50 g (1,25 Mol) Natriumhydroxid, das in 450 ml Wasser gelöst war, versetzt. Dann erfolgte die Zugabe von 63 g (0,5 Mol) Dimethylsulfat. Die Reaktion wurde wie üblich durchgeführt ⁸⁰⁾ und das als Nebenprodukt entstandene 2,3-Dimethoxy-naphthalin (74) mit Äther aufgenommen (19,3 g). Die wäßrige Lösung wurde mit 2n-Schwefelsäure angesäuert, wobei ein hellbrauner Niederschlag von rohem 3-Methoxy-2-naphthol (78) ausfiel, der abgesaugt und anschließend mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen wurde. Die Reinigung des Halbbäthers (76) erfolgte durch Wasserdampfdestillation.

Fp. 111-112°C (Lit. ⁸⁶⁾ : 109°C)

Reinheit (G. C.) : 99 %

Ausbeute : 50 g (0,29 Mol) = 57 % d. Th.

NMR (CCl_4 / CDCl_3):

τ	= 2,35 - 3,15	(m ; Naphthyl, 6 H)
τ	= 4,25	(s ; verbreitert, OH, 1 H)
τ	= 6,2	(s ; Methoxy, 3 H)

Massenpeak bei m/e = 174

3-Äthoxy-2-naphthol, (78):

80 g (0,5 Mol) 2.3-Naphthalindiol (77) [Merck] wurden mit 50 g Natriumhydroxid und 450 ml Wasser versetzt. Dann erfolgte die Zugabe von 57,7 g (0,5 Mol) Diäthylsulfat.

Nach Abschluß der Reaktion wurde das Nebenprodukt 2.3-Diäthoxynaphthalin (81) mit Äther abgetrennt (21 g) und die wäßrige Phase, wie oben beschrieben, aufgearbeitet ⁸⁰⁾.

Die Reinigung des Halbäthers (78) erfolgte ebenfalls durch Wasserdampfdestillation.

Fp. 109-110°C	(Lit. ⁸⁶⁾ : 109-110°C)
Reinheit (G. C.):	99 %
Ausbeute:	48 g (0,26 Mol) = 51 % d. Th.

NMR ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$):

τ	= 2,35 - 3,3	(m ; Naphthyl, 6 H)
τ	= 4,1	(s ; verbreitert, oH, 1 H)
τ	= 5,9	(q ; α -Methylen, 2 H, J = 7 Hz)
τ	= 8,6	(t ; Methyl, 3H, J = 7 Hz)

Massenpeak bei m/e = 188

2,3-Diäthoxy-naphthalin (81) :

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte auf gleichem Weg wie die von 2,3-Dimethoxy-naphthalin (74)⁸⁰⁾. Es wurden 80 g (0,5 Mol) 2,3-Naphthalindiol (77) [Merck] mit 50 g (1,25 Mol) Natriumhydroxid und 450 ml Wasser versetzt. Danach erfolgte die Zugabe von 57,7 g (0,5 Mol) Diäthylsulfat. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 84 g (0,39 Mol) Rohprodukt vom Fp. 95,5°C . Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus n-Hexan.

Fp. 98°C	(Lit. ⁸⁶⁾ : 97-98°C)
Reinheit (G. C.) :	99 %
Ausbeute:	52 g (0,24 Mol) = 48,2 % d. Th.

NMR (CCl₄/CDCl₃):

τ = 2,4 - 3,15	(m ; Naphthyl, 6 H)
τ = 6,08	(q ; α -Methylen, 4 H, J = 7 Hz)
τ = 8,6	(t ; Methyl, 6 H, J = 7 Hz)

Massenpeak bei m/e = 216

Hydrochinon-äthyl-methyl-äther:

124 g (1,0 Mol) 4-Hydroxy-anisol [EGA] wurden mit 50 g Natriumhydroxid und 450 ml Wasser versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 154 g (1,0 Mol) Diäthylsulfat. Die Reaktion wurde dann, wie oben beschrieben, durchgeführt⁸⁰⁾. Das Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt.

Sdp. 102-102,5°C/12 mm	(Lit. ⁸⁷⁾ : 216- 217 / 754 mm)
Fp. 39°C	(Lit. ⁸⁷⁾ : Fp. 38-39°C)
Reinheit (G. C.) :	99 %
Ausbeute:	118 g (0,78 Mol) = 78 % d. Th.

NMR (CCl_4) :

τ	= 3,37	(s ; Phenyl, 4 H)
τ	= 6,2	(q ; α -Methylen, 2 H, J = 7 Hz)
τ	= 6,44	(s ; Methoxy, 3 H)
τ	= 8,7	(t ; Methyl, 3 H, J = 7 Hz)

Massenpeak bei m/e = 152

1-Äthoxy-naphthalin (1) :

77 g (0,5 Mol) 1-Naphthol (2) [Merck] wurden mit 25 g (0,625 Mol) Natriumhydroxid und 225 ml Wasser versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 77 g (0,5 Mol) Diäthylsulfat. Die Reaktion wurde, wie oben beschrieben, durchgeführt⁸⁰⁾. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Sdp. 76 - 76,5°C / 1 mm (Lit. ⁸⁸⁾ : Sdp. 136°C / 14 mm)

Reinheit (G. C.): 99 %

Ausbeute: 44,7 g (0,26 Mol) = 52 % d. Th.

2-Äthoxy-naphthalin (83) :

77 g (0,5 Mol) 2-Naphthol (25) [Merck] wurden mit 25 g (0,625 Mol) Natriumhydroxid und 225 ml Wasser versetzt. Dann wurden 77 g (0,5 Mol) Diäthylsulfat zugetropft. Nach der üblichen Versuchsdurchführung⁸⁰⁾ reinigte man das Rohprodukt durch Destillation.

Sdp. 74-74,5°C / 1 mm (Lit. ⁸⁴⁾ : Sdp. 130°C / 5 mm)

Fp. 36-37°C

Reinheit (G. C.): 99 %

Ausbeute: 49 g (0,28 Mol) = 57 % d. Th.

4-Methyl-veratrol (93) ⁸⁸⁾

1. 2-Hydroxy-5-methyl-anisol (95) ⁸⁹⁾

Reaktionsgleichung:



76 g (0,5 Mol) Vanillin [EGA] wurden in einem 1 l-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler und mechanischem Rührer versehen war, mit 88,3 g (1,5 Mol) Hydrazinhydrat (85 %ig), 112 g (2 Mol) Kaliumhydroxid und 500 ml Diäthylenglykol versetzt. Die Lösung wurde 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wurde der Kühler ausgewechselt und mit absteigendem Kühler Flüssigkeit so lange abdestilliert, bis im Reaktionsgemisch die Temperatur 195°C erreicht war. Diese Temperatur wurde beibehalten, bis keine Stickstoffentwicklung mehr beobachtet wurde.

Nach dem Abkühlen der Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das Phenol (95) durch Wasserdampfdistillation abgetrennt. Das Rohprodukt wurde getrocknet und destilliert.

Sdp. $103-105^\circ\text{C}/13\text{ mm}$ (Lit. ⁸⁹⁾ : Sdp. $103^\circ\text{C}/12\text{ mm}$)

Reinheit (G. C.): 98 %

Ausbeute: 44 g (0,32 Mol) = 64 % d. Th.

2. 4-Methyl-veratrol (93):

41,4 g (0,3 Mol) 2-Hydroxy-5-methyl-anisol (95) wurden mit 15 g (0,38 Mol) Natriumhydroxid und 135 ml Wasser versetzt. Dann erfolgte die Zugabe von 37,8 g (0,3 Mol) Dimethylsulfat. Die Reaktion wurde wie üblich durchgeführt ⁸⁰⁾. Das Rohprodukt reinigte man durch fraktionierte Destillation.

Sdp. 110°C / 18 mm (Lit. ⁸⁸⁾ : 133-135°C / 50 mm)
Reinheit (G.C.) : 99 %
Ausbeute: 36,5 g (0,24 Mol) = 80 % d.Th.

NMR (CCl₄) :

τ = 3,3 - 3,64 (m ; Phenyl, 3 H)
 τ = 6,34 (s ; Methoxy, 6 H)
 τ = 7,84 (s ; Methyl, 3 H)

Massenpeak bei m/e = 150

Isopropyl-phenyl-äther (103):

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach der von L. Claisen und O. Eisleb ⁸¹⁾ beschriebenen Methode.

In einem 1 l- Dreihalskolben, der mit einem Intensivkühler und einem mechanischen Rührer versehen war, wurden 94 g (1,0 Mol) Phenol (84) mit 150 g (1,1-Mol) Kaliumcarbonat, 100 g Aceton und 135 g (1,1 Mol) Isopropylbromid versetzt.

Unter starkem Rühren wurde die Mischung dann 24 Std. am Rückfluß gekocht. Dann goß man das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser und nahm die organische Phase mit Äther auf. Diese wurde zuerst mit 2 n-Natronlauge behandelt und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Dann trocknete man die ätherische Lösung mit Magnesiumsulfat. Der Äther wurde durch Destillation entfernt und das verbleibende Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Sdp. 66-67°C / 13 mm (Lit. ⁹⁰⁾ : Sdp. 178°C)
Reinheit (G.C.): 98 %
Ausbeute: 64,0 g (0,47 Mol) = 47 % d.Th.

NMR (CCl_4):

τ	=	2,7 - 3,4	(m ; Phenyl, 5 H)
τ	=	5,64	(septett; Methin, 1 H, J = 6 Hz)
τ	=	8,8	(d ; Methyl, 6 H, J = 6 Hz)

Massenpeak bei m/e = 136

Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äther (102):

124 g (1 Mol) Guajacol (92) [Merck] wurde mit 150 g (1,1 Mol) Kaliumcarbonat, 135 g (1,1 Mol) Isopropylbromid und 125 g Aceton versetzt und in der üblichen Weise behandelt ⁸¹⁾, wobei hier allerdings eine Reaktionsdauer von 4 Tagen nötig war. Das Reaktionsprodukt wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Sdp. 98-98,5°C/11 mm (Lit. ⁷¹⁾ : 98-100°C / 11 mm)

Reinheit (G.C.) : 99 %

Ausbeute: 31,5 g (0,19 Mol) = 19 % d. Th.

NMR (CCl_4):

τ	=	3,0 - 3,44	(m ; Phenyl, 4 H)
τ	=	5,64	(septett; Methin, 1 H, J = 6 Hz)
τ	=	6,5	(s ; Methoxy, 3 H)
τ	=	8,75	(d ; Methyl, 6 H, J = 6 Hz)

Massenpeak bei m/e = 166

Hydrochinon-isopropyl-methyl-äther (105):

Es wurden 124 g (1 Mol) 4-Hydroxy-anisol [EGA], 150 g (1,1 Mol) Kaliumcarbonat, 125 g Aceton und 135 g (1,1 Mol) Isopropylbromid nach dem oben genannten Verfahren zur Reaktion gebracht ⁸¹⁾. Der ent-

standene Äther wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Sdp. 61-62°C / 1 mm (Lit. ⁹¹⁾ : Sdp. 103°C / 12 mm)

Reinheit (G. C.) : 99 %

Ausbeute: 71,4 g (0,43 Mol) = 43 % d. Th.

NMR (CCl₄) :

τ = 2,94 - 3,6 (m ; Phenyl, 4 H)

τ = 5,64 (septett; Methin, 1 H, J = 6 Hz)

τ = 6,4 (s ; Methoxy, 3 H)

τ = 8,8 (d ; Methyl, 6 H, J = 6 Hz)

Massenpeak bei m/e = 166

1-Naphthyl-isopropyl-äther ⁹²⁾ :

In einem 1 l -Dreihalskolben mit Intensivkühler und mechanischem Rührer wurden 90 g (0,625 Mol) 1-Naphthol (2) in wenig Äthanol gelöst und mit 15 g (0,65 g Atom) Natriummetall zu Natrium-1-naphtholat umgesetzt. Das Äthanol wurde abdestilliert und durch das Lösungsmittel Dioxan ersetzt, von dem 380 ml zugegeben wurden. Außerdem wurden 90 g (0,73 Mol) Isopropylbromid und 4,5 g Kaliumjodid zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet und das erhaltene Rohprodukt durch Destillation gereinigt.

Sdp. 138-139°C/9 mm (Lit. ⁹²⁾ : Sdp. 139-140°C / 9 mm)

Reinheit (G. C.) : 98 %

Ausbeute: 36,25 g (0,195 Mol) = 31 % d. Th.

2-Naphthyl-isopropyl-äther:

Die Darstellung erfolgte analog zum 1-Naphthyl-äther.

Es wurden 53 g (0,368 Mol) 2-Naphthol (25), 300 ml Dioxan, 75 g (0,61 Mol) Isopropylbromid und 4 g Kaliumjodid eingesetzt.

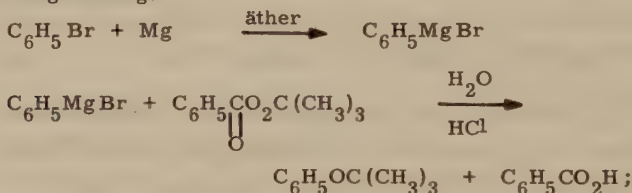
Sdp. 146-147°C/12 mm (Lit. ⁹³⁾ : Sdp. 285°C / 760 mm)

Reinheit (G.C.) : 99 %

Ausbeute: 28,8 g (0,155 Mol) = 42 % d. Th.

Phenyl-tert-butyl-äther ⁸²⁾:

Reaktionsgleichung:



In einem 1 l -Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter ausgestattet war, wurde unter Stickstoff durch Reaktion von 13 g (0,53 gAtom) Magnesium in 200 ml Äther, mit 78,5 g (0,5 Mol) Brombenzol eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid bereitet. Nach ihrer Herstellung wurden weitere 200 ml Äther zugefügt und die so erhaltene Lösung auf 0°C abgekühlt.

Anschließend ließ man im Verlauf von 30 Minuten, unter weiterer Kühlung, eine Lösung von 58,3 g (0,3 Mol) Perbenzoesäure-tert-butylester in 120 ml Äther zutropfen.

Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde vorsichtig in eine kalte Lösung von 40 ml konz. Salzsäure in 1 l Wasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung zweimal mit 150 ml

Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden nun mit 3 Portionen von 25 ml 2n-Natronlauge behandelt und dann mit Wasser neutral gewaschen. Die Ätherlösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther anschließend durch Destillation entfernt. Das als Rückstand verbleibende Rohprodukt wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Sdp. 64-65°C/10 mm (Lit. ⁸²⁾ : Sdp. 57-59°C / 7 mm)
Reinheit (G. C.): 98 %
Ausbeute: 57 g (0,38 Mol) = 76 % d. Th.

NMR (CCl₄):

τ = 2,7 - 3,3 (m ; Phenyl, 5 H)

τ = 8,75 (s ; Methyl, 9 H)

Massenpeak bei m/e = 150

Hydrochinon-tert-butyl-methyl-äther (106):

In der gleichen Weise wie oben beschrieben ⁸²⁾ wurde aus 101,5 g (0,5 Mol) 4-Bromanisol [Merck], 13 g (0,53 gAtom) Magnesium und 200 ml Äther die entsprechende p-Anisyl-Grignardverbindung hergestellt und mit 58,2 g (0,3 Mol) Perbenzoesäure-tert-butyl-ester, der in 120 ml Äther gelöst war, versetzt. Das nach der beschriebenen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde destilliert.

Sdp. 114-115°C/11 mm (Lit. ⁹⁴⁾ : Sdp. 112°C / 10 mm)
Reinheit (G. C.): 98 %
Ausbeute: 55,8 g (0,31 Mol) = 62 % d. Th.

NMR (CCl₄):

τ = 2,8 - 3,5 (m ; Phenyl, 4 H)

τ = 6,35 (s ; Methoxy, 3 H)

τ = 8,75 (s ; Methyl, 9 H)

Massenpeak bei m/e = 180

2-Naphthyl-tert-butyl-äther ⁹⁵⁾:

In einer gleichartigen Reaktion, wie oben beschrieben, wurden 10 g (48 mMol) 2-Bromnaphthalin [Merck], 1,25 g (50 mgAtom) Magnesium in 20 ml Äther zur 2-Naphthyl-Grignardverbindung umgesetzt und dann mit 5,6 g (29 mMol) Perbenzoesäure-tert-butyl-ester, der in 95 ml Äther gelöst war, versetzt.

Man erhielt nach dem üblichen Aufarbeiten ein Rohprodukt, das destilliert wurde.

Sdp. 93-94°C/0,8 mm (Lit. ⁹⁵⁾ : Sdp. 100°C/ 2 mm)
Reinheit (G. C.) : 98 %
Ausbeute: 5,5 g (28 mMol) = 59 % d. Th.

1-Naphthyl-tert-butyl-äther ⁹⁵⁾:

In einem Zweihalskolben mit Kühler und Magnetrührer, in dem 1,5 g (60 mgAtom) Magnesium in 5 ml Äther vorgelegt waren, wurde durch Reaktion mit einer Lösung von 12 g (58 mMol) 1-Brom-naphthalin [Merck] in 20 ml Äther die 1-Naphthyl-Grignardverbindung dargestellt. Die Lösung wurde anschließend auf das doppelte Volumen verdünnt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 6,75 g (35 mMol) Perbenzoesäure-tert-butyl-ester in 115 ml Äther versetzt. Dann wurde, wie beschrieben ⁸²⁾, aufgearbeitet und das Rohprodukt destilliert.

Sdp. 97-98°C/0,9 mm (Lit. ⁹⁵⁾ : Sdp. 87°C / 0,4 mm)
Reinheit (G. C.) : 98 %
Ausbeute: 3,8 g (19 mMol) = 33 % d. Th.

Darstellung des 5-Hexenyl-phenyl-äthers (85) :

1. 1-Hexen-6-ol ⁹⁶⁾ :

1-Hexen-6-ol wurde nach der von S. Searles ⁹⁷⁾ veröffentlichten Vorschrift über die nucleophile Ätherspaltung von Oxetan durch Grignardverbindungen oder Organolithiumverbindungen hergestellt.

In einem 2 l -Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, mechanischem Rührer und Tropftrichter versehen war, wurden 181 g (1,5 Mol) Allylbromid, 'gelöst in 350 ml Äther, mit 38,4 g (1,6 gAtom) Magnesium umgesetzt, das mit 150 ml Äther im Kolben vorgelegt worden war. Anschließend wurde eine Lösung von 69,8 g (1,2 Mol) Oxetan [EGA] in 100 ml Äther zugetropft, wobei sofort ein weißer Niederschlag ausfiel. Im Anschluß an die Oxetanzugabe wurden noch 750 ml Benzol zugefügt und das Reaktionsgemisch 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde dann noch mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten und Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt destilliert.

Sdp. 66-67,5°C / 23 mm (Lit. ⁹⁸⁾ : Sdp. 57-58°C / 15 mm)

Reinheit (G. C.): 98 %

Ausbeute: 64,4 g (0,644 Mol) = 54 % d.Th.
bez. auf Oxetan

NMR (CCl₄):

τ	=	3,87 - 5,3	(m ; Vinyl, 3 H)
τ	=	5,54	(s ; Hydroxyl, 4 H)
τ	=	6,5	(t ; α -Methylen, 2 H, J = 6 Hz)
τ	=	7,8 - 8,1	(m ; Allyl; 2 H)
τ	=	8,36 - 8,73	(m ; β - und γ -Methylen, 4 H)

6-Brom-1-hexen ⁹⁸⁾:

64,4 g (0,644 Mol) 1-Hexen-6-ol wurden in 12,7 g (0,17 Mol) Pyridin gelöst und im Verlauf von 6 Stunden zu 70,9 g (0,26 Mol) Phosphortribromid [Merck] bei 0°C zugetropft. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte aus dem Kolben abdestilliert, wobei eine Fraktion im Siedebereich 140-152°C erhalten wurde. Das Destillat wurde mit Natriumbicarbonatlösung behandelt und anschließend neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Rohprodukt destilliert.

Sdp. 61-62°C/23 mm (Lit. ⁹⁸⁾ : Sdp. 47-51 / 16 mm)

Reinheit (NMR) : 95 % , da im Verlauf der Reaktion teilweise Isomerisierung eingetreten ist.

Ausbeute: 62,4 g (0,38 Mol) = 59 % d.Th.

5-Hexenyl-phenyl-äther (85):

61,8 g (0,38 Mol) 6-Brom-1-hexen wurden mit 47 g (0,5 Mol) Phenol (84) in 50 g Aceton gelöst und mit 98 g (0,7 Mol) Kaliumcarbonat versetzt. Die Synthese wurde nach dem Verfahren von L. Claisen und O. Eisleb ⁸¹⁾ durchgeführt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde das Rohprodukt destilliert.

Sdp. 104,0 - 104,5°C / 5 mm

$n_D^{22} = 1,5786$

Reinheit (NMR) : 95 %

Ausbeute: 30 g (0,17 Mol) = 45 % d.Th.

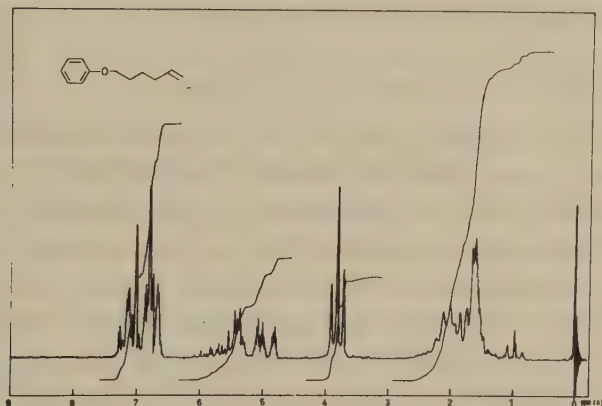
Die Substanz enthält als Verunreinigung max. 5 % isomere Produkte, die destillativ nicht abzutrennen waren.

C,H - Analyse:

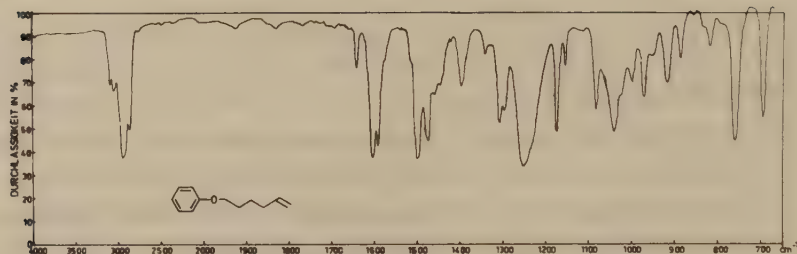
calc.	C 81,77	H 9,15
gef.	C 81,69	H 9,15

NMR (CCl_4):

τ	= 2,7 - 3,4	(m ; Phenyl, 5 H)
τ	= 3,9 - 5,3	(m ; Vinyl, 3 H)
τ	= 6,2	(t ; α -Methylen, 2 H, $J = 6 \text{ Hz}$)
τ	= 7,7 - 8,2	(m ; Allyl, 2 H)
τ	= 8,2 - 8,74	(m ; β - und γ -Methylen, 4 H)
τ	= 8,77 - 9,2	(m ; Verunreinigung)



IR :



Massenpeak bei $m/e = 176$

Versuche zum Nachweis von Dehydrobenzol (32):

Metallierung von Anisol (3):

4,0 g (37 mMol) Anisol (3) wurden mit 18,5 mMol n-Butyllithium, das in 22 ml n-Hexan gelöst war, versetzt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurden 1,78 g (10 mMol) Anthracen (35) und 5 ml THF zugegeben. Dann wurde erhitzt und 96 Std. am Rückfluß gekocht. Anschließend brach man die Reaktion durch Zugabe von 2 ml Wasser ab. Das Hydrolysat wurde mit 2n-Schwefelsäure angesäuert, in Äther aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther dann abdestilliert. Das Massenspektrum des Rohprodukts, von dem man 6 g erhalten hatte, zeigte Substanzen bis $m/e = 307$, jedoch war nach den vorliegenden Ergebnissen kein Triptycen (36) und kein 2-Methoxybiphenyl (26) gebildet worden.

Die gaschromatographische Untersuchung (Säule: SE 30, 2 m; Pro-

gramm: 100-200°C Heizrate 10°/min) bestätigte dies. Das Chromatogramm enthielt Anisol (3) und Anthracen (35) jedoch kein 2-Methoxy-biphenyl (26) oder Triptycen (36).

1 g der Substanz wurde in Benzol gelöst und an 100 g Aluminiumoxid neutral mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Keine der Fraktionen enthielt jedoch Triptycen (36).

Darstellung einer Lösung von 2-Methoxy-phenyllithium (8) in THF:

In einem Zweihalskolben, der mit einem Tropftrichter versehen war, wurden 1,05 g (151,3 mgAtom) Lithiumschnitzel in 10 ml THF vorgelegt.

Von einer Lösung von 5,90 g (29,9 mMol) 2-Brom-anisol (37) [Merck] in 20 ml THF wurden einige Tropfen bei Raumtemperatur zugegeben. Sobald die Reaktion in Gang gekommen war, wurde die Lösung auf - 35°C abgekühlt. Im Verlauf von 12 Stunden wurde dann die Lösung von 2-Brom-anisol (37) zugetropft. Man erhielt eine rote Lösung. Die Doppeltitration nach Gilman ³¹⁾ zeigte, daß in der Lösung 29,7 mMol metallorganische Substanz enthalten waren.

Die gaschromatographische Untersuchung des Hydrolysats zeigte nur die Anwesenheit von Anisol und THF an. Benzol und 2-Brom-anisol (37) sowie schwerflüchtige Substanzen waren abwesend (Säule SE 30, 2 m; 100-250°C, Heizrate 4,2°C / min.).

Eine Probe wurde carboxyliert und die erhaltene Säure in den Methylester überführt. Diese Esterfraktion enthielt nur 2-Methoxy-benzoesäure-methylester.

Ausbeute an 2-Methoxy-phenyllithium (8) :

29,7 mMol = 99,4 % d. Th. bez. auf 2-Brom-anisol (37)

Reaktion von Anthracen mit 2-Methoxy-phenyllithium (8):

Eine wie oben erhaltene Lösung wurde in einen Dreihalskolben überführt, in dem 10,7 g (60 mMol) Anthracen (35) vorgelegt waren. Anschließend wurde das THF durch Umkondensieren weitgehend entfernt und der erhaltene Brei 96 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Dann brach man die Reaktion mit 2 ml Wasser ab. Das Reaktionsprodukt wurde mit 2n-Schwefelsäure angesäuert, in Äther aufgenommen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers erhielt man 13,9 g Rohprodukt. Zur Entfernung des Anthracens (35) ³²⁾ wurde nun das Rohprodukt mit 7,4 g (63,6 mMol) Maleinsäureanhydrid in 200 ml Xylol 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wurden das Maleinsäureanhydrid und seine Reaktionsprodukte durch Umsetzung von 5,6 g (0,14 Mol) Natriumhydroxid, gelöst in 120 ml Wasser, entfernt. Man erhielt nach dem Abdestillieren von Xylol und Anisol 0,1 g eines öligen Rückstands, der noch stark anthracenhaltig war.

Das Massenspektrum zeigte zwar einen Peak bei $m/e = 254$, der im Verlauf der Messung seine Intensität verringerte. Da das Massenspektrum jedoch Peaks bis $m/e = 307$ enthielt, wurde nun versucht, mit chromatographischen Methoden Triptycen (36) nachzuweisen.

Es konnte jedoch sowohl mit Hilfe der Dünnschicht- als auch Gaschromatographie die Abwesenheit von Triptycen (36) bewiesen werden.

Abfangversuch mit Furan (39):

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurde nun eine Lösung von 2-Methoxy-phenyllithium (8) in einem THF/Furan-Gemisch hergestellt.

Dazu wurden 1,15 g (166 mgAtom) Lithiumschnitzel in einem 50 ml-Zweihalskolben mit 10 ml THF vorgelegt. Eine Lösung von 5,75 g

(30,7 mMol) 2-Brom-anisol (37) [Merck] und 7,97 g (117 mMol) Furan (39) wurden zugetropft. Nach 12 Stunden hatte man wieder vollständigen Umsatz erreicht.

Die Gilman-Doppeltitration ³¹⁾ zeigte einen Gehalt von 30,4 mMol metallorganischer Substanz in der Lösung an.

Ausbeute: 30,4 mMol = 99,2 % d. Th.

Das Hydrolysat der metallorganischen Lösung enthielt nur THF, Furan (39) und Anisol (3).

Die Lösung wurde nun in eine Ampulle überführt, die in der Kälte evakuiert und anschließend abgeschmolzen wurde.

Sie wurde 14 Tage auf 80°C erhitzt.

Den Inhalt versetzte man mit Äther und verd. Salzsäure. Dann wurde 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Phenolphase mit 2n-Natronlauge extrahiert.

Die Neutralphase, von der man nach dem Abziehen des Äthers 2,3 g erhielt, bestand nach der gaschromatographischen Analyse aus Anisol (3), in dem Spuren von 2-Methoxy-biphenyl (26) enthalten waren.

Weder in der Phenolphase, von der man 55 mg erhielt, noch unter den Silylierungsprodukten der Phenolphase konnte 1-Naphthol (2) oder sein Trimethyl-silyl-äther nachgewiesen werden.

Die Spaltung von 4-Methyl-anisol (41) in hoher Konzentration in THF :

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler wurden 29,9 g (245 mMol) 4-Methyl-anisol (41) [Merck] mit 20 ml THF und 0,85 g (122,5 mgAtom) Lithiumschnitzel versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann brach man die Reaktion durch Hydrolyse mit 5 ml Wasser ab. Anschließend wurde die Lösung mit 2n - Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und die organischen Bestandteile mit Äther extrahiert. Aus dieser ätherischen Lösung wurde

nun mit 2n-Natronlauge die Phenolphase extrahiert, aus der man 1,4 g (12,9 mMol) p-Kresol isolierte.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieben 27,9 g Neutralphase, die nach der gaschromatographischen Analyse überwiegend aus 4-Methylanisol (41) bestanden. Daher wurde 4-Methylanisol (41) durch Destillation entfernt, wobei man 0,3 g Rückstand erhielt.

Dieser Rückstand enthielt als schwerflüchtiges Hauptprodukt 3.4'-Bitolyl (46) und 4.4'-Bitolyl (54) im Mengenverhältnis 4 : 1 . 3.3'-Bitolyl (51) war in der vorliegenden Substanz nicht enthalten.

Die gaschromatographische Analyse wurde mit den Trennsäulen Siliconöl DC 200, 6,4 m und OS 138, 4 m , durchgeführt.

Temperaturprogramm: 20-200°C, Heizrate 6°C / Min.

Die Reaktion von 2-Methoxy-biphenyl (26) mit n-Butyllithium:

5,95 g (32,23 mMol) 2-Methoxy-biphenyl (26) wurden in einem Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler versehen war, mit 16,2 mMol n-Butyllithium, gelöst in 6 ml Hexan, versetzt und zum Rückfluß erhitzt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit war ein zitronengelber Niederschlag ausgefallen. Als nach 48-stündiger Reaktionsdauer 5,8 ml THF zugesetzt wurden, löste sich der Niederschlag auf. Nach weiteren 48 Stunden brach man die Reaktion durch Zugabe von 5 ml Wasser ab.

Das Reaktionsgemisch wurde wie üblich mit 2n-Schwefelsäure versetzt, in Äther aufgenommen und die phenolischen Anteile mit 2n-Natronlauge extrahiert.

Diese Phenolphase bestand aus 0,55 g 2-Hydroxy-biphenyl.

Nach dem Abziehen des Äthers erhielt man 5,4 g Neutralphase, die neben dem Hauptbestandteil 2-Methoxy-biphenyl (26) Spuren von neu entstandenem Biphenyl (28) enthielt.

Der gaschromatographische Nachweis wurde mit den Säulen SE 30, 4 m und Carbowax 20 000, 4 m, durchgeführt.

Temperaturprogramm: 30-220°C, Heizrate 10°C/ Min.

Die Anwesenheit von Butyl-methyl-äther (55) in einer Probe des Hydrolysats, die vor der Zugabe des Äthers entnommen worden war, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Führt man den gleichen Versuch unter sofortiger Zugabe von THF aus, dann unterbleibt die Entstehung von Biphenyl (28).

Reaktionen der Naphthyl-alkyl-äther

Die Reaktion von 1-Methoxy-naphthalin (59) mit Methyllithium in THF :

In einem 100 ml Zweihalskolben, der mit einem Tropftrichter versehen war, wurden 3,0 g Lithiumschnitzel und 25 ml THF vorgelegt. Bei Raumtemperatur fügte man nun wenige Tropfen einer Lösung von 30 g (211 mMol) Methyljodid in 20 ml THF zu, um die Reaktion in Gang zu bringen. Anschließend wurde bei -40°C der Rest der Lösung zuge-
tropft. Nach Abschluß der Reaktion wurde die Lösung von Methyllithium in THF in einen Zweihalskolben überführt, der mit einem Rückfluß-
kühler versehen war und in den vorher 4,75 g (30 mMol) 1-Methoxy-
naphthalin (59) eingewogen worden waren. Die Mischung wurde 1 Stunde am Rückfluß erhitzt, dann carboxyliert und aufgearbeitet. Als Säure-
fraktion erhielt man 0,55 g (2,7 mMol) Methoxy-naphthoesäuren. Ein Teil dieser Säurefraktion wurde in die Methylester überführt und anschließend gaschromatographisch untersucht. Sie bestand aus den Methylestern von 1-Methoxy-2-naphthoesäure (66) und 1-Methoxy-8-naphthoesäure (67) im Verhältnis 4 : 1 .

Ausbeute: 0,55 g (2,7 mMol) Säuren = 9 % d. Th.

Massenpeak bei m/e = 202

Die Reaktion von Nerolin (23) mit Methyllithium in THF :

Auf gleiche Weise, wie oben beschrieben, wurden 4,75 g (30 mMol) Nerolin (23) mit Methyllithium umgesetzt.

Man erhielt 0,26 g Säurefraktion, wovon ein Teil in die Methylester überführt wurde. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß die Säurefraktion aus 2-Methoxy-3-naphthoesäure (71) und 2-Methoxy-1-naphthoesäure (72) bestand, die im Verhältnis 7 : 1 entstanden waren.

Ausbeute: 0,26 g (1,3 mMol) = 4,3 % d. Th.

Massenpeak bei $m/e = 202$

Die Spaltungsreaktionen der Naphthyl-alkyl-äther mit Lithium in THF :

Alle Spaltungsreaktionen wurden nach dem folgenden Schema durchgeführt:

Ein 50 ml-Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler und einem Quecksilber-Rückschlagventil versehen war, wurde durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit Argon sowie durch Abflammen der evakuierten Apparatur mit der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners von Luft- und Feuchtigkeitsresten befreit.

Anschließend wurde im Reaktionsgefäß Lithiummetall in Form von Schnitzeln vorgelegt. Dann wurden 30 mMol des zu spaltenden Äthers in 20 ml frisch destilliertem, argongesättigtem THF gelöst und in den Reaktionskolben gegossen.

Die Reaktion kam immer sehr schnell in Gang, wobei sich die Lösung grün-schwarz verfärbte. Während der sehr heftig verlaufenden exothermen Anfangsphase wurde das Reaktionsgefäß mit Eiswasser gekühlt. Nach etwa 5 Minuten beruhigte sich der Reaktionsablauf. Daher wurde anschließend die magnetisch gerührte Lösung noch 1 Std. am Rückfluß gekocht.

Der Reaktionsabbruch wurde entweder durch Hydrolyse oder durch Carboxylierung vorgenommen.

Beim Reaktionsabbruch durch Hydrolyse wurde die durch eine Kältemischung auf etwa -80°C gekühlte Lösung vorsichtig mit 3 ml (167 mMol) Wasser versetzt. Nachdem sich die Reaktionsmischung wieder auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde 2n-Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion zugegeben und die organische Phase mit Äther aufgenommen. Die wäßrige Phase extrahierte man 3 mal mit 10 ml Äther. Die vereinigten Ätherfraktionen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Aus den trockenen Lösungen wurden die Lösungsmittel durch Abdestillieren entfernt. Um die Genauigkeit der Analysen nicht zu beeinträchtigen, wurden die Naphtholanteile im Reaktionsgemisch belassen.

Zur quantitativen gaschromatographischen Analyse wurde ein Teil des Hydrolysats einer Spaltungsreaktion silyliert. Man erreichte damit, daß die phenolischen Bestandteile der Analysensubstanz in die gut erfassbaren Trimethyl-silyl-äther überführt wurden. Dies wurde auf folgendem Weg vorgenommen ⁹⁹⁾ :

Zu 10 mg der Probe wurden 0,3 ml Hexamethyl-disilazan, 0,1 ml Chlor-trimethyl-silan und 1 ml THF gegeben und unter Stickstoff im geschlossenen Gefäß auf 60°C erwärmt. Nach etwa 6 Stunden war die Reaktion quantitativ verlaufen.

Die quantitativen Analysen der Reaktionsgemische wurden mit Hilfe einer Trennsäule SE 30, 4 m, und dem Standardprogramm $100-180^{\circ}\text{C}$, Heizrate $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$. durchgeführt.

Beim Reaktionsabbruch durch Carboxylieren wurde die auf etwa -80°C abgekühlte Lösung möglichst rasch mit fein pulverisiertem, möglichst trockenem CO_2 -Schnee versetzt. Nachdem sich die Reaktionsmischung wieder auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde mit 2n-Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion angesäuert. Die organischen Bestandteile wurden mit Äther aufgenommen und die wäßrige Phase wieder

3 mal mit Äther extrahiert.

Aus dieser Ätherphase trennte man mittels gesättigter Natrium-bicarbonat-Lösung die Carbonsäuren ab und mittels 5 %iger Natron-lauge die Phenolphase.

Die verbleibende ätherische Lösung der Neutralsubstanzen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abschließend durch Destillation entfernt.

Aus der wäßrigen Lösung der Carbonsäurensalze setzte man mittels 2n-Schwefelsäure die Carbonsäuren frei, nahm sie in Äther auf, trocknete sie mit Natriumsulfat und entfernte schließlich das Lösungsmittel durch Destillation.

Analog wurden die Phenole aus der wäßrigen Phase erhalten.

1-Methoxy-naphthalin (59):

Ansatz: 4,75 g (30 mMol) 1-Methoxy-naphthalin (59)
1,2 g (173 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

33 % 1-Naphthol (2), 53 % Naphthalin (24),
6,3 % 1-Äthyl-naphthalin (62); Spuren von 1-Methyl-(64) und
2-Methyl-naphthalin (65).

Abbruch durch Carboxylierung:

33 % 1-Naphthol (2), 36 % 1-Naphthoesäure, 14,2 %
Naphthalin (24), 3,5 % 1-Äthyl-naphthalin (62) und Reduktions-
produkte von Naphthalin.

1-Äthoxy-naphthalin (1) :

Ansatz: 5,19 g (30 mMol) 1-Äthoxy-naphthalin (1)
0,98 g (143 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

2 % 2-Naphthol (25), 52 % Naphthalin (24), 7 % 1-Äthyl-naphthalin (62)

Abbruch durch Carboxylierung:

35,3 % 1-Naphthoesäure, 24,4 % Naphthalin (24), 2,1 % 1-Äthyl-naphthalin (62) und 1,2 % 1-Naphthol (25).

1-Naphthyl-isopropyl-äther:

Ansatz: 5,62 g (29,6 mMol) 1-Naphthyl-isopropyl-äther
1,1 g (159 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

41,8 % 1-Naphthol (2), 29,4 % Naphthalin (24) und
1,9 % 1-Äthyl-naphthalin

1-Naphthyl-tert-butyl-äther :

Ansatz: 3,85 g (19,25 mMol) 1-Naphthyl-tert-butyl-äther
0,76 g (110 mgAtom) Lithium
13 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

76 % 1-Naphthol (2) und 11 % Naphthalin (24)

2-Methoxy-naphthalin (23) :

Ansatz: 4,75 g (30 mMol) Nerolin (23)

1,1 g (158 mgAtom) Lithium

20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

35,5 % 2-Naphthol (25), 34,4 % Naphthalin (24), 8 % 1-Äthyl-naphthalin (62); Reduktionsprodukte von Naphthalin, 1-Methyl-naphthalin (64) und 2-Methyl-naphthalin (65).

Abbruch durch Carboxylierung:

35 % 2-Naphthoesäure (70), 37 % 2-Naphthol (25),
20,4 % Naphthalin (24), 2,7 % 1-Äthyl-naphthalin (62)

2-Äthoxy-naphthalin (83) :

Ansatz: 5,19 g (30 mMol) 2-Äthoxy-naphthalin (83)

1,0 g (144 mgAtom) Lithium

20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

0,95 % 2-Naphthol (25), 54 % Naphthalin (24),
5,7 % 1-Äthyl-naphthalin (62)

Abbruch durch Carboxylieren:

45,2 % 2-Naphthoesäure (70), 0,9 % 2-Naphthol (25),
18,3 % Naphthalin (24) und 3,4 % 1-Äthyl-naphthalin (62)

2-Naphthyl-isopropyl-äther :

Ansatz: 5,58 g (30 mMol) 2-Naphthyl-isopropyl-äther
1,0 g (144 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

42,4 % 2-Naphthol (25), 33,4 % Naphthalin (24) und
4 % 1-Äthyl-naphthalin (62)

2-Naphthyl-tert-butyl-äther:

Ansatz: 4 g (20 mMol) 2-Naphthyl-tert-butyl-äther
0,69 g (98 mgAtom) Lithium
13 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

84 % 2-Naphthol (25) und 2,4 % Naphthalin (24)

Konkurrenzreaktion von 1-Äthoxy-naphthalin (1)
und 1-Naphthyl-isopropyl-äther :

Ansatz: 3,44 g (20 mMol) 1-Naphthyl-äthyl-äther (1)
3,72 g (20 mMol) 1-Naphthyl-isopropyl-äther
0,16 g (22 mgAtom) Lithium
27 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

14,9 % Naphthalin (24), 6,4 % 1-Naphthol (2),
37,6 % 1-Äthoxy-naphthalin (1) und 41,1 % 1-Naphthyl-
isopropyl-äther

2,3-Dimethoxy-naphthalin (74) :

Ansatz: 5,65 g (30 mMol) 2,3-Dimethoxy-naphthalin (74)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

2,0 % Naphthalin (24), 0,1 % 1-Äthyl-naphthalin (62),
1,0 % Nerolin (23), 17,4 % Dimethoxy-naphthalin (74),
47,6 % 3-Methoxy-2-naphthol (76), 12,7 % 2-Naphthol (25)
und 19,2 % 2,3-Naphthalindiol (77)

2,3-Diäthoxy-naphthalin (81) :

Ansatz: 6,48 g (30 mMol) 2,3-Diäthoxy-naphthalin (81)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

3,1 % Naphthalin (24), 0,5 % 1-Äthyl-naphthalin (62),
3,9 % 2-Äthoxy-naphthalin (83), 14,3 % 2-Naphthol (25),
13,0 % 3-Äthoxy-2-hydroxy-naphthalin (78), 2,3 % 2,3-
Naphthalindiol (77) und 62,9 % 2,3-Diäthoxy-naphthalin (81)

Lithium-3-methoxy-2-naphtholat (73) :

Ansatz: 5,22 g (30 mMol) 3-Methoxy-2-naphthol (76) wurden in
20 ml THF gelöst und mit 30 mMol Butyllithium, gelöst
in 20 ml Hexan, in das Lithiumsalz (73) überführt.
Anschließend wurden 0,3 g (42,8 mgAtom) Lithium
zugesetzt.

Abbruch durch Hydrolyse:

36,3 % 2-Naphthol (25), 42,5 % 2.3-Naphthalindiol (77) und
21,5 % 3-Methoxy-2-naphthol (76)

Lithium-3-äthoxy-2-naphtholat (79):

Ansatz: 5,64 g (30 mMol) 3-Äthoxy-2-naphtholat (78)
20 ml (30 mMol) Butyllithium, gelöst in Hexan
0,3 g (42,8 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Abbruch durch Hydrolyse:

48,1 % 2-Naphthol (25), 29,3 % 3-Äthoxy-2-naphtholat (78) und
22,6 % 2.3-Naphthalindiol (77)

Die Spaltungsreaktionen der Alkyl-phenyl-äther:

Die Spaltungsreaktionen der Alkyl-phenyl-äther wurden in der bereits beschriebenen Weise durchgeführt, wobei jetzt Lithiumpulver zur Reaktion eingesetzt wurde. Der Reaktionsbeginn war stets an einer intensiven Rotfärbung der Lösung zu erkennen. Die Reaktionsdauer wurde angesichts der langsameren Spaltungsgeschwindigkeit dieser Substanzen auf zwei Stunden verlängert. Alle Spaltungsreaktionen wurden durch Hydrolyse abgebrochen. Im Anschluß an die Hydrolysenreaktion wurde das erhaltene Gemisch mit 2n -Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion angesäuert und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase extrahierte man noch 3 mal mit je 5 ml THF . Da auch der Gehalt an Benzol bestimmt werden mußte, konnte THF nicht abdestilliert werden. Daher wurden die vereinigten organischen Fraktionen gaschromatogra-

phisch untersucht. Alle quantitativen Bestimmungen wurden mit der Trennsäule Siliconöl DC 200, 6,4 m, bei einem Gasstrom von 25 ml N₂/min. durchgeführt.

Soweit nichts anderes vermerkt, wurden die folgenden Programme angewandt:

20-150°C, Heizrate 6° / min.
isotherme Nachlaufphase 30 min.
20-200°C, Heizrate 6° / min.
isotherme Nachlaufphase 30 min.

Anisol (3) ^{10, 14} :

Ansatz: 3,25 g (30,0 mMol) Anisol (3)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

5,8 % Benzol (90), 68,4 % Anisol (3) und 25,8 % Phenol (84)

Phenetol (80) ¹⁴ :

Ansatz: 3,66 g (30 mMol) Phenetol (80)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

G.C. Temperaturprogramm: 20-130°C, Heizrate 6°C/min.
7,3 % Benzol (90), 82 % Phenetol (80) und
10,7 % Phenol (84)

Isopropyl-phenyl-äther:

Ansatz: 4,08 g (30,0 mMol) Isopropyl-phenyl-äther (103)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

2,0 % Benzol (90), 87,7 % Isopropyl-phenyl-äther (103) und
10,3 % Phenol (84)

Phenyl-tert-butyl-äther:

Ansatz: 4,50 g (30,0 mMol) Phenyl-tert-butyl-äther
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

0,4 % Benzol (90), 67,1 % Phenyl-tert-butyl-äther und
32,5 % Phenol (84)

5-Hexenyl-phenyl-äther (85):

Ansatz: 5,3 g (30,0 mMol) 5-Hexenyl-phenyl-äther (85)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

5,8 % Methyl-cyclopentan (88), 3,9 % Benzol (90),
9,5 % Phenol (84), 80,8 % 5-Hexenyl-phenyl-äther (85)
und Spuren von 1-Hexen (89)

Veratrol (91):

Ansatz: 4,14 g (30,0 mMol) Veratrol (91)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

61,7 % Veratrol (91), 9,3 % Anisol (3) und 29,0 % Guajacol(92)

4-Methyl-veratrol (93):

Ansatz: 4,57 g (30,0 mMol) 4-Methyl-veratrol
0,3 g (42,8 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

G.C. -Temperaturprogramm: 20-130°C, Heizrate 6°C/min.
0,1 % Toluol, 19,4 % 4-Methyl-anisol (41)/ 3-Methyl-anisol (96),
1,2 % m-Kresol/p-Kresol, 14,0 % 2-Hydroxy-5-methyl-
anisol (95), 36,0 % 2-Hydroxy-4-methyl-anisol (94) und
29,3 % 4-Methyl-veratrol (93)

Analyse des Gemisches von 4-Methyl-anisol (41) und 3-Methyl-anisol (96):

Die Fraktion der Kresyl-methyl-äther wurde zunächst am präparativen
Gaschromatographen isoliert, wobei das folgende Temperaturprogramm
Verwendung fand:

40-150°C, Heizrate 4°C / min.;

Trärgas: 300 ml N₂/ min.

Die Gehaltsbestimmung erfolgte anschließend mittels der UV-Spektroskopie.

Bei einer Spaltbreite von 0,06 mm wurde der Bereich

$\lambda = 325 - 250 \text{ m}\mu$ registriert.

4-Methyl-anisol (41) besitzt Absorptionsbanden bei $\lambda = 285 \text{ m}\mu$ und $\lambda = 279 \text{ m}\mu$.

3-Methyl-anisol (96) besitzt dagegen in diesem Bereich nur die Absorptionsbande $\lambda = 279 \text{ m}\mu$.

Im UV-Spektrum des Gemisches resultierte daher die Extinktion E_{279} aus der Summe der Extinktionen E_{279} der beiden Äther.

Die Extinktion E_{285} war dagegen das Maß für die Konzentration von 4-Methyl-anisol (41). Es wurde nun mit Hilfe von Eichgemischen das Verhältnis von E_{279}/E_{285} bestimmt.

Anhand einer nun angefertigten Eichkurve konnte das Verhältnis von m- und p-Kresyl-methyl-äther in der Probe graphisch ermittelt werden.

Eichmischungen:

m	p	E_{279}/E_{285}
0	100 %	1,143
23,87 %	76,13 %	1,282
48,47 %	51,53 %	1,775
73,83 %	26,17 %	2,861
89,43 %	10,57 %	5,458
Probe		1,353

In der vorliegenden Probe waren damit 62,4 % 4-Methyl-anisol (41) und 37,6 % 3-Methyl-anisol (96) enthalten.

Pyrogallol-trimethyl-äther (97):

Ansatz: 5,05 g (30,0 mMol) Pyrogallol-trimethyl-äther (97)
 0,3 g (42,8 mgAtom) Lithium
 20 ml THF

Analyse: G.C.-Temperaturprogramm: 20-160°C, Heizrate 6°C/min.
0,3 % Veratrol (91), 49,6 % Resorcin-dimethyl-äther,
2,5 % 2.6-Dimethoxy-phenol (98), 44,2 % Pyrogallol-
trimethyl-äther (97), 3,4 % 2.3-Dimethoxy-phenol (99).
Spuren von Guajacol (92) und Resorcin-mono-methyl-äther.

Konkurrenzreaktion von Anisol (3) und Veratrol (91):

Ansatz: 1,65 g (15,0 mMol) Anisol (3)
2,07 g (15,0 mMol) Veratrol (92)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

0,9 % Benzol (90), 60,7 % Anisol (3), 4,7 % Phenol (84),
29,2 % Guajacol (92) und 4,5 % Veratrol (91)

4-Methyl-anisol (41):

Ansatz: 3,67 g (30,0 mMol) 4-Methyl-anisol (41)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

6,8 % Toluol, 68,2 % 4-Methyl-anisol (41) und 25 % p-Kresol

3-Methyl-anisol (96):

Ansatz: 3,67 g (30,0 mMol) 3-Methyl-anisol (96)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

4,5 % Toluol, 86,1 % 3-Methyl-anisol (96) und
9,4 % m-Kresol
20 ml THF

2-Methyl-anisol:

Ansatz: 3,67 g (30,0 mMol) 2-Methyl-anisol
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

4,5 % Toluol, 52,2 % 2-Methyl-anisol und 43,3 % o-Kresol

Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äther (102):

Ansatz: 5,0 g (30,0 mMol) Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äther (102)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

6,6 % Anisol (3), 5,6 % Isopropyl-phenyl-äther (103),
3,5 % Guajacol (92), 26,9 % Brenzkatechin-mono-isopropyl-
äther und 57,4 % Brenzkatechin-isopropyl-methyl-äther (102).

Hydrochinon-dimethyl-äther:

Ansatz: 4,14 g (30,0 mMol) Hydrochinon-dimethyl-äther
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

0,6 % Benzol (90), 5,9 % Anisol (3), 3,0 % Phenol (84),
73,3 % Hydrochinon-dimethyl-äther und 17,2 % 4-Hydroxy-
anisol.

Hydrochinon-äthyl-methyl-äther:

Ansatz: 4,56 g (30,0 mMol) Hydrochinon-äthyl-methyl-äther
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

0,9 % Benzol (90), 0,1 % Anisol (3), 0,1 % Phenol (84),
11,1 % Phenetol (80), 0,1 % 4-Hydroxy-anisol,
3,9 % 4-Hydroxy-phenetol und 83,8 % Hydrochinon-
äthyl-methyl-äther.

Hydrochinon-isopropyl-methyl-äther (105):

Ansatz: 5,0 g (30,0 mMol) Hydrochinon-isopropyl-methyl-äther (105)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

0,1 % Benzol (90), 0,2 % Anisol (3), 0,5 % Phenol (84),
4,1 % Isopropyl-phenyl-äther (103), 7,4 % 4-Hydroxy-anisol,
7,3 % Hydrochinon-mono-isopropyl-äther (105) und
80,4 % Hydrochinon-isopropyl-methyl-äther (105).

Hydrochinon-methyl-tert-butyl-äther (106):

Ansatz: 5,40 g (30,0 mMol) Hydrochinon-methyl-tert-butyl-äther (106)
0,2 g (28,5 mgAtom) Lithium
20 ml THF

Analyse:

0,3 % Benzol (90), 2,5 % Anisol (3), 2,0 % Phenol (84),
1,3 % Phenyl-tert-butyl-äther, 12,3 % 4-Hydroxy-anisol,
7,0 % Hydrochinon-mono-tert-butyl-äther und 74,6 %
Hydrochinon-tert-butyl-methyl-äther (106).

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) P. Schorigin, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 176 (1923).
- 2) P. Schorigin, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1627 (1924).
- 3) E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 1818 (1886).
- 4) A.A. Morton und A.E. Brachmann, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2973 (1954).
- 5) A.A. Morton und E.J. Lanpher, J. Org. Chem. 23, 1636 (1958).
- 6) K. Freudenberg, W. Lautsch und G. Piazolo, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1879 (1941).
- 7) G.L. Oliver und C.D. Hurd, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2795 (1959).
- 8) H. Normant und Th. Cuvigny, Bull. Soc. Chim. France 1966, 3344.
- 9) J.J. Eisch, J. Org. Chem. 28, 707 (1963).
- 10) A. Maercker, Liebigs Ann. Chem. 730, 91 (1969).
- 11) D.H. Eargle, J. Org. Chem. 28, 1703 (1963).
- 12) K. Brown und D.R. Burnham, J. Chem. Soc. B 1969, 1149.
- 13) R.A. Rossi und J.F. Bunnett, J. Amer. Chem. Soc. 96, 114 (1974).
- 14) G. Schaller, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
- 15) A.J. Birch, Quart. Reviews 4, 69 (1950).
- 16) J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 87, 655 (1965).
- 17) G.J. Hoijtink, Rec. trav. chem. 75, 487 (1956).
- 18) C. Screttas, J. C. S. Perkin I 1972, 869.
- 19) Siehe loc. cit. 13) S. 112.
- 20) G.S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
- 21) R.A. Finnegan und J.W. Altschul, J. Organometal. Chem. 9, 193 (1967).
- 22) D.A. Shirley und J.P. Hendrix, J. Organometal. Chem. 11, 217 (1968).
- 23) D.A. Shirley, J.R. Johnson jr. und J.P. Hendrix, J. Organometal. Chem. 11, 209 (1968).

- 24) W.H. Glaze und A.C. Ranade, J. Org. Chem. 36, 3331 (1971).
- 25) R.W. Hofmann, Dehydrobenzenes and Cycloalkynes, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Academic Press, New York und London 1968, S. 60.
- 26) M. Stiles und R.G. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3802 (1960).
- 27) L. Friedman und F.M. Logullo, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1549 (1963).
- 28) Siehe loc. cit. 25) S. 225.
- 29) D. Baigrie, J.I. Cadogan, J.R. Mitchell, A.K. Robertson und J.T. Sharp, J. C. S. Perkin I 1972, 2563.
- 30) K. Ziegler und H. Colonius, Liebigs Ann. Chem. 567, 135 (1930).
- 31) H. Gilman und A.H. Haubein, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1515 (1944).
- 32) G. Wittig, "Org. Synth." 39, 75, New York 1958.
- 33) G. Wittig und L. Pohmer, Angew. Chem. 67, 348 (1955).
- 34) Siehe loc. cit. 25) S. 214.
- 35) Siehe loc. cit. 25) S. 196.
- 36) H. Gilman und F. Schulze, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2002 (1925).
- 37) H. Sakurai, H. Umino und A. Okada, Chem. Letters 1973, 671.
- 38) H. Sakurai, K. Nishiwaki und M. Kira, Tetrahedron Letters 1973, 4193.
- 39) H. Sakurai, A. Okada, H. Umino und M. Kira, J. Amer. Chem. Soc. 95, 955 (1973).
- 40) E.J. Panek, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8460 (1973).
- 41) F. Zahradnik, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
- 42) T.C. Cheng, L. Hedley und A.F. Halasa, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1502 (1971).
- 43) G.D. Sargent, Tetrahedron Letters 1971, 3279.
- 44) D.J. McChelland, Chem. Rev. 64, 301 (1964).
- 45) A. Rembaum, S.P. Siao und N. Indiktor, J. polymer. Sci. 56, 17 (1962).
- 46) A. Maercker und W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem. 759, 132 (1972).

- 47) H. Normant und B. Angelo, Bull. Soc. Chim. France 1969, 1988.
- 48) S. Bank und W. Closson, Tetrahedron Letters 1965, 1349.
- 49) D.E. Paul, D. Lipkin und S.J. Weissmann, J. Amer. Chem. Soc. 78, 116 (1956).
- 50) S. Bank und B. Bockrath, J. Amer. Chem. Soc. 93, 430 (1971).
- 51) J.A. Dixon, D.H. Fishman und R. Dudinyak, Tetrahedron Letters 1964, 617.
- 52) H.W. Kutta und R.A. Finnegan, J. Org. Chem. 30, 4138 (1965).
- 53) H. Normant und Th. Cuvigny, Bull. Soc. Chim. France 1965, 1881.
- 54) H. Gilman und S.V. Sunthakar, J. Org. Chem. 16, 8 (1951).
- 55) R. Barnes und L. Nehmsmann, J. Org. Chem. 27, 1939 (1962).
- 56) D.A. Shirley und D.A. Graybill, J. Org. Chem. 31, 1221 (1966).
- 57) D.A. Shirley und Ch. Cheng, J. Organometal. Chem. 20, 251 (1969).
- 58) R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 259, 101 (1948).
- 59) R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 564, 16 (1949).
- 60) C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 847 (1975).
- 61) R. Letsinger und D. Pollart, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6079 (1956).
- 62) R. Stumpe, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1973.
- 63) H. Gilman und L. Santucci, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4537 (1958).
- 64) H. Normant, Angew. Chem. 79, 1048 (1967).
- 65) Siehe loc. cit. 64) S. 1031.
- 66) J.F. Garst und F.E. Barton, J. Amer. Chem. Soc. 96, 523 (1974).
- 67) C. Rüchardt und H. Trautwein, Chem. Ber. 95, 1197 (1962).
- 68) J.F. Garst, P.W. Ayers und R.C. Lamb, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4260 (1966).
- 69) M. Julia, Acc. Chem. Res. 4, 386 (1971).
- 70) D.J. Carlson und K.U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7047 (1968).
- 71) A. Birch, J. Chem. Soc. 1947, 102.
- 72) D.A. Shirley, T.E. Hamon und Chun Fong Cheng, J. Organometal. Chem. 69, 327 (1974).

- 73) H.J.S. Winkler und H. Winkler, J. Amer. Chem. Soc. 88, 964 (1966).
- 74) H.J.S. Winkler und H. Winkler, J. Amer. Chem. Soc. 88, 969 (1966).
- 75) T.J. Stone und W.A. Waters, J. Chem. Soc. 1964, 213.
- 76) Siehe loc. cit. 60) S. 855.
- 77) H.F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969, S. 66.
- 78) P. Gray und A. Williams, Chem. Rev. 59, 254 (1959).
- 79) G. Hesse, Chromatographisches Praktikum, 1. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1968, S. 55.
- 80) Organikum, 9. Auflage, VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1969, S. 222.
- 81) L. Claisen und O. Eisleb, Liebigs Ann. Chem. 401, 29 (1913).
- 82) C. Frissel und S. Lawesson, Org. Synth. Coll. Vol. 5, S. 924, New York 1974.
- 83) Beilsteins Handbuch d. org. Chemie 6 III, 623 (1965).
- 84) D.M. Musser und H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 60, 664 (1938).
- 85) Wang, J. Chin. Chem. Soc. 1, 59 (1933).
- 86) P. Friedländer und L. Silberstern, Monatsh. Chem. 23, 520 (1902).
- 87) D. Vorländer und K. Ost, Ber. dtsch. chem. Ges. 1930, 1693.
- 88) Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3301 (1949).
- 89) S.L. Cosgrove und W. Waters, J. Chem. Soc. 1949, 3192.
- 90) J. Sowa, H.D. Hinton und J.A. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2019 (1932).
- 91) L.J. Goldsworthy, J. Chem. Soc. 1936, 1150.
- 92) Ph. F. Tyron, W.G. Brown und M.S. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2003 (1948).
- 93) V. Dermer und O.C. Dermer, J. Org. Chem. 3, 291 (1939).
- 94) Siehe loc. cit. 91) S. 1148.
- 95) J.S. Bradshaw, R.H. Hales und D.R. Pratt, J. Org. Chem. 36, 314 (1971).
- 96) J. Troesch, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1974
- 97) S. Searles, J. Amer. Chem. Soc. 73, 124 (1951).
- 98) R.C. Lamb und P.W. Ayers, J. Org. Chem. 21, 61 (1956).
- 99) M.G. Horning, E.A. Boucher und A.M. Moss, J. Gas Chromatogr. 5, 297 (1967).

LEBENS LAUF

Name : Gerhard Schaller

geboren : 28. Dezember 1939 in Augsburg

Staatsangehörigkeit : deutsch

Familienstand : verheiratet seit 20. März 1970

Volksschule : 1946 - 1949 in Schwabmünchen
1949 - 1951 in Zwiesel

Gymnasium : mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig
1951 - 1953 in Regensburg
1953 - 1960 in Deggendorf
13.7.1960 Reifezeugnis

Wehrdienst : 3.10.1960 - 31.12.1961; Entlassung als
Fähnrich d. Res.

Studium : Seit Wintersemester 1961/62 Chemiestudium
an der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg:
Diplom-Chemiker-Vorprüfung im Mai 1966;
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Januar 1971;
von Februar - Dezember 1971 Durchführung
der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn
Prof. Dr. A. Maercker.

Offsetdruckerei HOGL, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, Tel. 22990